FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

140. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 140

Inhaltsverzeichnis.

Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. V. Gegenseitige und Selbstinduktion. Mit 5 Textabbildungen 321

Samuelson, O., L. Lundén und **K. Schramm,** Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie XXVII. Metalltrennungen mit Anionenaustauschern in Citratform 330

Gastinger, E., Beitrag zur spektralphotometrischen Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin. Mit 3 Textabbildungen 335

Musil, A., E. Gagliardi und **K. Reischl,** Trennung Arsen — Antimon — Zinn mit Thioformamid 342

Wickert, K., und **E. Ipach,** Eine weitere Methode zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wässern bei Anwesenheit aktiver Reduktionsmittel 350

Specker, H., und **H. Hartkamp,** Die Abtrennung des Eisens von Aluminium durch Ausschütteln mit Diäthyläther und Tetrahydrofuran 353

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Leitung: Prof. Dr. H. WINTERHAGER).

Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen.

V*. Gegenseitige und Selbstinduktion.

Von
ALWIN SCHLEICHER.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 12. September 1953.)

1. Induktion und Potential.

In der Physik elektrischer Ströme bezeichnet man das Auftreten eines magnetischen Feldes bzw. einer Spannung oder elektromotorischen Kraft in der Umgebung eines in einem geraden Leiter fließenden Stromes als Induktion, Elektroinduktion. Unter dem magnetischen Feld versteht man die Größe des Bereiches, in welchem noch magnetische Wirkungen des Stromes vorhanden sind. Das magnetische Feld äußert sich in Form von konzentrischen Kreisen, den magnetischen Kraftlinien; sie liegen in einer Ebene senkrecht zum Leiter. In den Kreisbahnen richten sich Eisenfeilspäne — Molekularmagnete — aus. Der Sinn der magnetischen Kraftlinien ändert sich bei der Änderung der Richtung des Stromes; ist diese umgekehrt der ursprünglichen, so ist es auch derjenige der magnetischen Kraftlinien (Rechte Hand-Regel).

Die magnetische Kraft des Feldes ändert sich proportional der Stärke des Stromes und umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius der Kreisbahnen, sie nimmt also mit der Entfernung vom Leiter immer mehr ab.

Schließt man 2 gradlinige Leiter zu einer kreisförmigen Drahtschlinge zusammen, so laufen die Kraftlinien in Kreisen durch und um den Kreis des Leiters und bilden so eine dünne Magnetscheibe mit allen typischen Eigenschaften eines Magneten. Fügt man mehrere solcher Schlingen oder Windungen parallel zueinander, so bildet sich ein sogenanntes *Solenoid* mit nunmehr langgestreckten Kraftlinien. Die *Feldstärke* des so entstandenen Elektromagneten ist proportional dem Produkt aus der Stromstärke und der Anzahl der Windungen, der sogenannten *Ampère-Windungszahl.*

Man nennt den einen Magnet aufbauenden Strom den *induzierenden* und den infolge eines Magnetfeldes in einem zweiten Leiter entstehenden Strom den *induzierten* und spricht dann von einer *gegenseitigen Induktion.*

Anderseits bedingt die Entstehung eines Stromes in einem Leiter in ihm selbst eine Induktion, deren Spannung der ursprünglichen Spannung entgegengesetzt gerichtet und von der geometrischen Form des Stromkreises abhängig ist. Man nennt sie eine *Selbstinduktion.*

---

* Die vorhergegangene IV. Mitteilung dieser Reihe ist irrtümlich als VI. Mitteilung bezeichnet worden [diese Z. **139**, 321 (1953)].

In beiden Fällen folgt die Wirkung dem Energieprinzip, indem der induzierte Strom stets so gerichtet ist, daß er „den Vorgang der beabsichtigten Zustandsänderung verzögern kann" (Lenzsche Regel).

Schaltet man den Strom, der durch die beiden Leiter fließt, ab, so verschwinden die Magnetfelder[1].

In der Chemie der Ionenreaktionen treten bei Redoxvorgängen stets zwei gegeneinander gerichtete Teilvorgänge auf[2a], von denen der eine einer Reduktion, der andere einer Oxydation entspricht. Dies kommt durch die allgemeine Formulierung der Redoxvorgänge zum Ausdruck. Es ist: $a\ Ox_1 + n\ e = a\ Red_1$ und $b\ Red_2 = b\ Ox_2 + n\ e$. $n\ e$ ist die Anzahl der bewegten Elektronen. Zusammengefaßt ergibt sich der beiden gemeinsame Vorgang: $a\ Ox_1 + b\ Red_2 = a\ Red_1 + b\ Ox_2$.

In der stöchiometrischen Gleichung fallen also die transportierten Elektronen fort, der Strom und seine Richtung treten bei ihr nicht in Erscheinung.

Mit jedem der beiden Teilvorgänge treten elektrische Spannungen auf, man bezeichnet sie als die *Potentiale*. Sie sind wie die Induktionsspannungen veränderliche Größen, ihr Wert ist von der Art und dem Konzentrations- bzw. Aktivitätsverhältnis Ox : Red abhängig. Ist letzteres = 1, so bezeichnet man das zugehörige Potential als das *Normalpotential* und hat damit eine den betreffenden Teilvorgang charakterisierende Größe.

Die Normalpotentiale lassen sich nach ihrem Vorzeichen und ihrer Größe, gegenüber dem Wasserstoffpotential als Nullwert, in eine Reihe, die sogenannte *Spannungsreihe*, ordnen. Sie gibt an, in welcher Folge sich die verschiedenartigen elektrochemischen Vorgänge nacheinander abspielen bzw. ablösen.

In chemischen Vorgängen sind die Teilvorgänge mit den beiden gegeneinander gerichteten Induktionsströmen eines kreisförmigen Leiters, durch den ein beiden gemeinsamer Strom fließt, vergleichbar. Die Gemeinsamkeit ist durch die stöchiometrische Gleichung des chemischen Vorganges gegeben. Wenn sie dem Gesetz der multiplen Proportionen genügt, so fließt der Strom, und zwar mit der Stärke $n\ e$. Es bildet sich eine dünne Magnetscheibe mit der Feldstärke $1\ n\ e$. Die Potentiale haben sich zu dem gemeinsamen Potential des Gleichgewichts, dem Äquivalenzpotential, ausgeglichen. Potential und Magnet sind bipolar.

In jedem Moment eines solchen Vorgangs, etwa einer Redoxtitration, gibt es so viele Potentialausgleiche als Ox_1- und Red_2-Ionen vorliegen, bis eine der beiden Ionenarten fehlt oder nicht mehr zur anderen gelangen kann. Beim Potentialsprung ist nicht nur der chemische Vorgang beendet, sondern auch der Induktionsstrom abgerissen und die beiden Magnetfelder sind in sich zusammengesunken. Man kann daher das Gesetz der multiplen Proportionen auch als das der „chemischen Induktion" bezeichnen[2b].

2. Die Induktionsschemata.

Die Vorgänge lassen sich durch die beiden folgenden Schemata darstellen:

a) das *Schema der Symbole.*

a ↑	Ox_1	b	Ox_2	$a\,Ox_1^+ + n\,e \leftarrow a\,Red_1^-$
n	e	n	e	$b\,Red_2^- \rightarrow b\,Ox_2^+ + n\,e$
a ↓	Red_1	b ↓	$Re\,d_2$	Induktions-Stromkreis

Die vertikalen, parallelen Pfeile zeigen die Richtung der Induktionsströme und ne ihre Stärke, die Kreisbögen die gegenseitige Aufhebung der Magnetfelder an. $n\,e$ muß in allen Fällen gleich groß sein, denn seine Änderung setzt eine völlige Änderung des chemischen Vorgangs voraus.

b) Das *Schema des Induktionsverlaufs.*

In Abb. 1 bezeichnen die horizontalen Geraden die Richtungen der einzelnen Induktionsströme. ${}_0\varepsilon_{ox_1/red_1}$ bzw. ${}_0\varepsilon_1$ und ${}_0\varepsilon_{red_2/ox_2}$, bzw. ${}_0\varepsilon_2$ sind die beiden Normalpotentiale des Vorgangs. ε' ist das Äquivalenzpotential Ox_1/Red_2 bzw. Red_1/Ox_2. In ihm treffen bei × der Zeichnung die beiden Potentialverläufe mit ihren Spitzen zusammen.

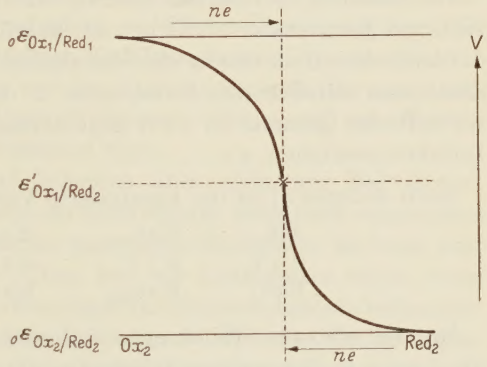


Abb. 1. Schema des Induktionsverlaufs.

Die einzige Vertikale dieses und der folgenden Schaubilder ist die der Äquivalenz, links von ihr liegen die induzierenden und rechts die induzierten Vorgänge. Aus den drei Werten ergeben sich die Potentialgefälle $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$, welche in Früherem als die Triebkräfte bezeichnet wurden[2a]. Ihr Verhältnis sei nunmehr das *Induktionsverhältnis* I genannt. Es ist also:

$$\frac{{}_0\varepsilon_1 - \varepsilon'}{\varepsilon' - {}_0\varepsilon_2} = \frac{\Delta\varepsilon_1}{\Delta\varepsilon_2} = I.$$

Die rechnerische Ermittlung des Äquivalenzpotentials erfolgt nach einer Formel von E. Müller für das „Umschlagspotential" bei der elektrometrischen Titration[3]. Sie lautet hier:

$$\varepsilon' = \frac{b \cdot {}_0\varepsilon_1 + a \cdot {}_0\varepsilon_2}{a + b}.$$

Setzt man diese Formel in die obige für I ein, so erkennt man nach Vereinfachung der entstehenden Gleichung, daß I unabhängig von den

Einzelwerten der Normalpotentiale stets gleich a/b ist. Man erhält entsprechend dem Gesetz der multiplen Proportionen ein ganzzahliges Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren, wie schon früher gezeigt wurde[2a].

Bei der Berechnung der I-Werte wird, abweichend von der früheren Berechnungsart, der Potentialverlauf nicht von einem mehr oder weniger willkürlichen Anfang an, sondern nach 50%igem Verlauf des Titrationsvorgangs begonnen. Das bringt eine Erleichterung, ist aber wie folgt begründet: bei diesem 50%igen Stand haben beide Kurven ihren Wendepunkt erreicht, ihr Potential ist das des Normals. Während in der ersten Hälfte des Umsatzes sich die Potentiale gleichmäßig verändern, liegt in der zweiten der Potentialsprung und der Äquivalenzpunkt.

In den Abbildungen und ihrer Beschriftung sind mehrfach die einzelnen Ionen ohne die zugehörigen Sauerstoffsymbole verwendet worden. In diesen Fällen werden die notwendigen Mengen Wasserstoff-Ionen vorausgesetzt, wie dies auch die praktische Durchführung erheischt. Im elektrochemischen Vorgang spielen diese Ionen keine Rolle, da sie nicht zur Entladung kommen. Außerdem träte dieser Vorgang mit dem Nullwert seines Normalpotentials in die Berechnung ein. Sie können somit ihrer Menge nach vernachlässigt werden.

3. Katalyse durch gegenseitige Induktion.

Von besonderem Interesse sind Redoxvorgänge, deren Ablauf nur mit Hilfe von Katalysatoren möglich ist. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß auch hier dem Gesetz der chemischen Induktion Genüge geschieht. Zieht man nämlich den Katalysator in den Redoxvorgang mit ein, so verläuft der gesamte in zwei gegenseitigen Induktionen mit gleichen Induktionsströmen, $n\,e$.

Nach Schema a) ist der katalysierte Vorgang:

Ox_1	Kat_{ox}	Kat_{ox}	Ox_2
$n \downarrow e$	$n \uparrow e$	$n \downarrow e$	$n \uparrow e$
Red_1	Kat_{red}	Kat_{red}	Red_2

Man hat also zwei Windungen eines Solenoids, die erste in der linken, die zweite in der rechten Induktion. Da aber jede neu hinzutretende Windung die Ampère-Windungszahl vergrößert, so ist jetzt die Feldstärke des gebildeten Magnets eine größere, also hier $2\,n\,e$. Diese Erhöhung der Feldstärke entspricht einer ebenso großen Erhöhung der Induktionsstromstärke des ganzen Vorgangs und damit einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Katalysator erscheint dann in seinen charakteristischen Eigenschaften und zwar 1. als stofflicher Träger, 2. als Teilnehmer eines Vorgangs, in welchem er mitwirkt, aber nach Art und Menge aus ihm wieder so hervorgeht, wie er in ihn eingetreten ist und 3. als Initiator oder Verstärker eines ohne ihn nicht oder nur langsam verlaufenden Vorgangs. Nach Schema b) erscheint er ohne bleibende Potentialänderung als Horizontale in seinem Normalpotential. Dies möge im Folgenden an einigen Beispielen erläutert werden.

4. Beispiele.

In seinen Versuchen zur elektrolytischen Titration ohne äußere Stromzufuhr hat W. OELSEN[4] gezeigt, daß man durch innere Elektrolyse an einer Zinkanode Permanganat-, Chromat- und Vanadat-Ion reduzieren kann und daß man durch Messen der verbrauchten Strommenge und der Dauer des Vorgangs die vorhandenen Mengen dieser Ionen bestimmen kann (siehe auch A. SCHLEICHER[2c]).

Die von anderen Autoren verwendete Bezeichnung als coulometrisches Verfahren ist insofern abwegig, als dieses durch Wägen abgeschiedener Metallmengen die verbrauchten Anzahl Coulombs ermittelt. Hier aber wird umgekehrt aus der aufgewandten Anzahl Coulombs die vorhandene Stoffmenge ermittelt. Beide Verfahren fußen vielmehr auf dem Begriff des elektrochemischen Äquivalents.

Eine wesentliche Bedingung zur Durchführung dieser Bestimmungen ist neben anderen die der Gegenwart eines *schwerer* reduzierbaren Stoffes, wie Fe^{3+}-Ionen im Überschuß, da nur dann eine volle Stromausbeute gesichert ist. Es brauchen dann nach OELSEN die zu reduzierenden Ionen, etwa des Mn^{VII}, nicht selbst zur Kathode, einem Platinnetz, zu gelangen, sondern werden auch in entfernteren Teilen des Elektrolyts durch intermediär gebildete Fe^{2+}-Ionen reduziert. — Dieser Überlegung liegt der Gedanke zugrunde, daß das stärkere Reduktionsmittel, hier das Zink, in seiner unmittelbaren Wirkung auf das hochoxydierende Permanganat-Ion durch seinen räumlichen Abstand gehemmt wird, so daß zunächst ein schwerer reduzierbarer Stoff reduziert wird.

Im gut gerührten Elektrolyt kommen aber nicht nur Fe^{3+}-Ionen, sondern auch Permanganat-Ionen an die Kathode, wenn auch wegen ihres mengenmäßigen Unterschusses mit geringerer Häufigkeit. Es kann aber gezeigt werden, daß das Fe^{2+}-Ion hier als Katalysator wirkt, wenn man den ganzen Vorgang nach den obigen Induktionsschemata behandelt. Es ergibt sich, daß bei der *direkten* Induktion — also *ohne* den Katalysator — das Induktionsverhältnis ein komplizierteres ist als bei der indirekten, also *mit* ihm.

Beim *Permanganat-Ion* ist Schema a) das folgende:

5	Zn	10 ↑	Fe^{2+}	10	Fe^{2+}	2 ↑	Mn^{2+}
10	e	10	e	10	e	10	e
5 ↓	Zn^{2+}	10	Fe^{3+}	10 ↓	Fe^{3+}	2	Mn^{7+}

oder:

$$5\,Zn \rightarrow 5\,Zn^{2+} + 10\,e$$
$$10\,Fe^{3+} + 10\,e \rightleftharpoons 10\,Fe^{2+}$$
$$2\,Mn^{7+} + 10\,e \leftarrow 2\,Mn^{2+}.$$

Für das Schema b) ergibt sich Abb. 2 (S. 326).

Am linken Rande befinden sich die Symbole der Potentiale, am rechten die zugehörigen Spannungswerte. Bei der direkten Induktion sind die Potentialverläufe gestrichelt gezeichnet, sie verlaufen von 1,52 bis −0,76 V;

bei der indirekten sind sie ausgezogen und verlaufen einmal von 1,52 bis 0,78 für die erste und von 0,78 bis —0,76 für die zweite Induktion. Hier, von —0,25 bis —0,76 decken sich beide. Die direkte Induktion hat *ein* Äquivalenzpotential ε' von 0,87 V, die indirekte hat *zwei* Äquivalenzpotentiale ε'' bei 1,40 und bei —0,25 V.

Daraus folgen für die direkte Induktion die Triebkräfte $\Delta\varepsilon_1 = 1{,}52 - 0{,}87 = 0{,}65$ und $\Delta\varepsilon_2 = 0{,}87 + 0{,}76 = 1{,}63$ und aus ihnen folgt das Induktionsverhältnis $I' = 0{,}65 : 1{,}63 = 2 : 5$.

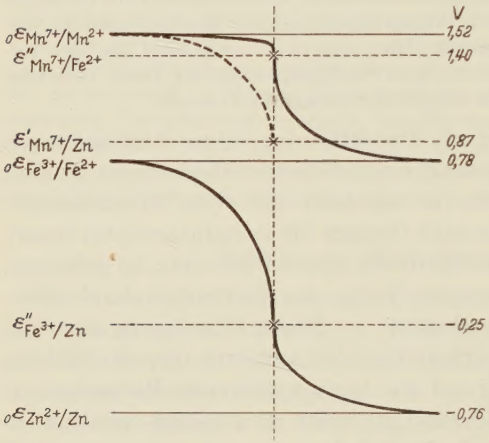


Abb. 2. Induktionsschema bei der Permanganatreduktion.

Für die indirekte Induktion sind die Triebkräfte $\Delta\varepsilon_1 = 1{,}52 - 1{,}40 = 0{,}12$ und $1{,}40 - 0{,}78 = 0{,}62$. Ihr Verhältnis $I'' = 1 : 5$ und $\Delta\varepsilon_2 = -0{,}76 + 0{,}25 = -0{,}51$ und $-0{,}25 - 0{,}78 = -1{,}03$. Ihr Verhältnis $I'' = 1 : 2$.

Diese ganzzahligen Faktoren ergeben sich auch, wie oben abgeleitet, unmittelbar aus den obigen Gleichungen von Schema a). Sie sind: 5 Zn : 10 Fe : 2 Mn. Die I''-Werte, das Kräfteverhältnis der indirekten Induktion ist einfacher als das der direkten, und da die Reduktion des Permanganat-Ions ohne den Katalysator gar nicht oder nur sehr langsam verläuft, so ist die indirekte Induktion die bevorzugte. Wie bei der Bildung chemischer Verbindungen ganz allgemein einfache stöchiometrische Verhältnisse begünstigt werden, so also auch hier. Der Induktionsstrom beträgt bei beiden 10 e, die Feldstärke ist bei der indirekten Induktion 20 e.

In gleicher Weise wie beim Permanganat-Ion wurden die Induktionsverhältnisse auch beim Chromat- und Vanadat-Ion berechnet.

Das Schema a) ist bei der *Chromatreduktion* das folgende:

3	Zn	6 ↑	Fe^{2+}	6	Fe^{2+}	2 ↑	Cr^{3+}
6	e	6	e	6	e	6	e
3 ↓	Zn^{2+}	6	Fe^{3+}	6 ↓	Fe^{3+}	2	Cr^{6+}

oder:

$$3\,Zn \rightarrow 3\,Zn^{2+} + 6\,e$$
$$6\,Fe^{2+} \rightleftharpoons 6\,Fe^{3+} + 6\,e$$
$$2\,Cr^{6+} + 6\,e \leftarrow 2\,Cr^{3+}.$$

Daraus folgen für die direkte Induktion $I' = 2 : 3$ und für $I'' = 1 : 3$ und $1 : 2$ bei der indirekten, gemäß 3 Zn : 6 Fe : 2 Cr (siehe Abb. 3).

Der Induktionsstrom beträgt in beiden Fällen $6e$, die Feldstärke bei der mittelbaren $12e$.

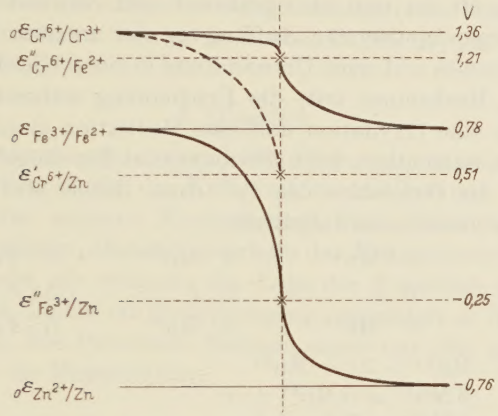


Abb. 3. Induktionsschema bei der Chromatreduktion.

Bei der *Vanadatreduktion* ist das Schema a):

Zn	$2 \uparrow Fe^{2+}$	$2 \mid Fe^{2+}$	$2 \uparrow VO^{2+}$
$2 \downarrow e$	$2 \mid e$	$2 \mid e$	$2 \mid e$
Zn^{2+}	$2 \mid Fe^{3+}$	$2 \downarrow Fe^{3+}$	$2 \mid VO_3^-$

oder:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$2\,Fe^{2+} \rightleftharpoons 2\,Fe^{3+} + 2e$$
$$2\,VO_3^- + 8\,H^+ + 2e \leftarrow 2\,VO^{2+} + 4H_2O.$$

Gemäß $Zn : 2Fe : 2VO_3$ folgt hieraus $I' = 2 : 1$ und $I'' = 1 : 1$ und $1 : 2$.

Der Induktionsstrom beträgt in beiden Fällen $2e$, die Feldstärke in der indirekten Induktion $4e$.

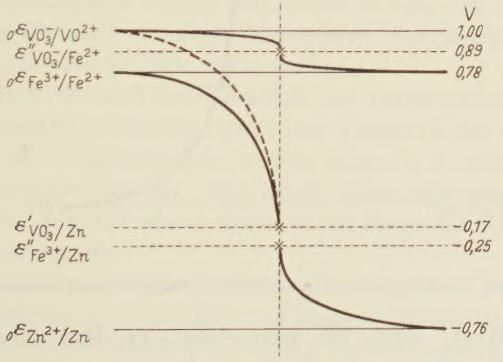


Abb. 4. Induktionsschema bei der Vanadatreduktion.

Zum Unterschied von den beiden früheren Fällen ist hier das Induktionsverhältnis in beiden Fällen gleich einfach, aber die Feldstärke ist bei der indirekten Induktion doppelt so groß (siehe Abb. 4).

5. Katalyse durch Selbstinduktion.

Die Erscheinung der Selbstinduktion kommt bei elektrischen Strömen verhältnismäßig oft vor und wird praktisch viel verwendet, so bei den sogenannten Drosselspulen zur Auffangung der zweiten Komponente eines Wechselstromes und seine Umwandlung in einen Gleichstrom. Auch bei chemischen Reaktionen tritt die Erscheinung wahrscheinlich stets dann auf, wenn eine Oxydation und eine Reduktion gleichzeitig stattfinden[2b]. Sie ist namentlich beim Permanganat-Ion eingehend studiert worden[2d]. Für die Oxydation des Fe^{2+}-Ions durch MnO_4^- hat Verf. folgendes Induktionsschema aufgestellt:

Mn^{7+}	$5\uparrow Mn^{3+}$	$5\,\vert\, Mn^{3+}$	$5\uparrow Fe^{3+}$
$5\downarrow e$	$5\,\vert\, e$	$5\,\vert\, e$	$5\,\vert\, e$
Mn^{2+}	$5\,\vert\, Mn^{2+}$	$5\downarrow Mn^{2+}$	$5\,\vert\, Fe^{2+}$

oder:

$$Mn^{7+} + 5\,e \leftarrow Mn^{2+}$$
$$5\,Mn^{2+} \rightleftharpoons 5\,Mn^{3+} + 5\,e$$
$$5\,Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3} + 5\,e.$$

Sie verläuft ohne Verzögerung, wenn man durch Zusatz von reichlich Mn^{2+}-Ionen dafür sorgt, daß sich genügende Mengen von Mn^{3+}-Ionen bilden, denn erst dann ist das Gesetz der chemischen Induktion erfüllt. Neben den aus dem Permanganat entstehenden Mn^{2+}-Ionen

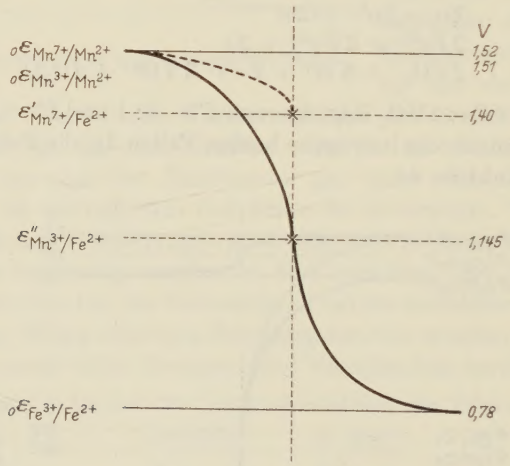


Abb. 5. Induktionsschema einer Katalyse durch Selbstinduktion.

werden durch MnO_4^- auch die zugesetzten zu Mn^{3+}-Ionen oxydiert. Dies erfolgt sehr schnell, da die Normalpotentiale der ersten beiden Gleichungen sehr nahe beieinander liegen (1,52 und 1,51 V). Die Induktion vollzieht sich zwischen den Wertigkeitsstufen ein und desselben Elements, sie ist eine Selbstinduktion. Der Vorgang $5Mn^{2+}/5Mn^{3+}$ wirkt

als Katalysator. Bei der direkten Induktion ist $I' = 1 : 5$, bei der indirekten $I'' = 1 : 1$. Da das letztere das einfachere ist, so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß sich diese bevorzugt betätigt (siehe Abb. 5).

Der Induktionsstrom beträgt in beiden Fällen $5e$, die Feldstärke im letzten Falle $10e$.

6. Überblick.

Überblickt man die oben behandelten Fälle, so sieht man, daß in ihnen allen das Normalpotential des Katalysators zwischen den Normalpotentialen der beiden anderen Komponenten liegt. Es ist also nicht ein geringerer räumlicher Abstand innerhalb des Elektrolyten, der eine Verzögerung aufhebt, als vielmehr die Lage der Potentiale innerhalb der Spannungsreihe. Selbst ein Redoxvorgang, vermittelt es denjenigen der beiden anderen. Die Potentiale besitzen somit nur eine gewisse Reichweite wie auch die Magnetfelder.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Erscheinung der Elektroinduktion kann man die Potentialbildung bei chemischen Vorgängen als eine chemische Induktion ansprechen. Sie gleicht dem Auftreten eines magnetischen Kraftfeldes bzw. einer elektromotorischen Kraft oder Spannung bei elektrischen Strömen.

In einem kreisförmigen Leiter erzeugt ein Strom zwei gegeneinander gerichtete Magnetfelder; sie gleichen sich durch gegenseitige Induktion aus und besitzen eine bestimmte Feldstärke des entstandenen Magnets. In einem Redoxvorgang gleichen sich die Potentiale im Äquivalenzpunkt aus, es entsteht ein Strom von bestimmter Feldstärke.

Der Spannungsausgleich zweier Magnetfelder tritt um so schwieriger ein, je weiter sie räumlich voneinander entfernt sind; bei ganz geringem Abstand geht er in eine Selbstinduktion über.

Liegt bei weitem Abstand der Potentiale ein drittes zwischen ihnen, so kann dies vermittelnd eingreifen, wenn sein Träger in den stöchiometrischen Vorgang mit eingeschlossen werden kann, d. h. dem Gesetz der multiplen Proportionen genügt. Man erhält dann eine zweifache gegen seitige Induktion. Wie bei einem Solenoid ist dann die Feldstärke eine erhöhte, doppelt so große.

Am Beispiel der innerelektrolytischen Titration von Permanganat-, Chromat- und Vanadat-Ion mit Hilfe von Zink als Reduktor wird gezeigt, daß das Verhältnis der Triebkräfte — das Induktionsverhältnis — ein einfaches ganzzahliges ist, wenn Fe^{3+}-Ion als Induktionsvermittler zugegen ist. Bei der Reduktion von Permanganat durch Fe^{2+}-Ion entsteht durch Selbstinduktion das Potential des Mn^{III}/Mn^{II} und wirkt als Katalysator.

Die Wirkung des Katalysators ist also in den obigen Fällen eine zweifache. Erstens erhöht er die Stromstärke des elektrochemischen Vorgangs und wirkt dadurch beschleunigend, und zweitens vereinfacht er sein Kräfteverhältnis und wirkt dadurch erleichternd auf ihn ein. Im ganzen wirkt er also nicht nur erhöhend auf die Geschwindigkeit, sondern auch steigernd auf die Leistung, bzw. vermindernd auf den inneren Widerstand.

Literatur.

Wessel, P.: Physik, S. 217. München 1947. [2] Schleicher, A.: a) diese Z. **137**, 401 (1953); b) diese Z. **139**, 321 (1953); c) diese Z. **136**, 330 (1952); d) diese Z. **135**, 260 (1952). [3] Müller, E.: Elektrometrische Maßanalyse, 6. Aufl., S. 28. Dresden-Leipzig. — [4] Oelsen, W.: Angew. Chem. **64**, 76 (1952).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für technische Chemie, Chalmers Technische Hochschule. Göteborg (Schweden).

Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie XXVII*.

Metalltrennungen mit Anionenaustauschern in Citratform.

Von

Olof Samuelson, Lennart Lundén und Kerstin Schramm.

(Eingegangen am 14. September 1953.)

Verschiedene Trennungen der Metalle voneinander durch Ionenaustausch sind beschrieben worden. Besonders einfach ist die Trennung, wenn einige Metalle in beständige komplexe Anionen überführt werden können unter solchen Bedingungen, wo andere Metalle als Kationen vorliegen. Die Trennung kann entweder mit Hilfe von Kationenaustauschern oder Anionenaustauschern ausgeführt werden[1].

In einer früheren Arbeit[2] wurde gezeigt, daß eine Trennung der Alkalimetalle von Vanadin(IV), Eisen(III), Kupfer(II), Nickel(II) und Kobalt(II) sehr leicht dadurch erzielt werden kann, daß man die Probelösung durch eine Säule mit einem Anionenaustauscher in Citratform laufen läßt. Die Alkalimetalle laufen durch die Säule, wogegen die anderen Metalle als komplexe Citrat-Ionen quantitativ zurückgehalten werden. Es ist also nicht notwendig, daß ein Komplexbildner der ursprünglichen Probelösung zugesetzt wird, sondern es genügt, daß der Austauscher mit dem Komplexbildner beladen ist. In der vorliegenden Arbeit wird ge-

* Eine Zusammenfassung der früheren Arbeiten findet sich in O. Samuelson, „Ion Exchangers in Analytical Chemistry". Stockholm: Almquist & Wiksell 1952 und New York: Wiley & Sons 1953.

zeigt, daß Magnesium, Calcium, Strontium und Barium sich wie die Alkalimetalle verhalten unter der Voraussetzung, daß die Versuche in saurem Medium ausgeführt werden. Die Erdalkali-Ionen werden nur schwach verzögert und beim Waschen mit Wasser leicht aus der Säule verdrängt. Die entsprechenden Citratkomplexe besitzen eine geringe Beständigkeit und werden in saurer Lösung sehr leicht abgespalten. Die Bedingungen für eine quantitative Trennung von den obengenannten Metallen sowie von Aluminium-Ionen, die auch vom Austauscher aufgenommen werden, sind studiert worden.

Beschreibung der Versuche.

Austauschersäulen vom Standardtypus wurden nach der üblichen Methode[1] bereitgestellt. Der stark basische Anionenaustauscher Dowex 2 (Korngröße 0,2 bis 0,3 mm in lufttrockenem Zustand) erwies sich als zweckmäßig. Der von Anfang an mit Chlorid-Ionen gesättigte Austauscher wurde durch Behandeln mit etwa 300 ml m Citronensäure in die Citratform übergeführt und nachher mit 200 ml Wasser gewaschen.

Die Probelösungen wurden durch Auflösung der Chloride in Wasser bereitet. Als Vanadinsalz kam Vanadylsulfat bei den Versuchen in Anwesenheit von Magnesium und Calcium zur Anwendung. Bei den Trennungen des Strontiums und Bariums von Vanadin dürfen Sulfat-Ionen nicht anwesend sein. Zu diesen Versuchen wurde eine Lösung von Vanadylchlorid in verdünnter Salpetersäure verwendet. Das Volumen der Probelösung war in sämtlichen Fällen etwa 25 ml. Die Lösungen wurden im allgemeinen mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1—2 ml/min durch die Säule geschickt. Die Dimensionen der Austauscherschicht (Durchmesser × Höhe) sind in den Tabellen angegeben. Durch Waschen mit etwa 250 ml Wasser wurde die Lösung verdrängt, die Erdalkalien wurden im Durchlauf bestimmt. Das destillierte Wasser im hiesigen Laboratorium war während der Ausführung dieser Versuche durch verschiedene Kationen verunreinigt. Um hierdurch auftretende Fehler zu vermeiden, wurde das Wasser mit einem Kationenaustauscher in H^+-Form gereinigt[1].

Um die Säulen für neue Analysen in Ordnung zu bringen, wurde mit m Salzsäure regeneriert und nach Waschen mit Wasser wieder mit Citronensäure behandelt. Die erforderliche Menge an Salzsäure ist von den Ausmaßen der Säule und von der Menge der aufgenommenen Metalle abhängig und ist etwas unterschiedlich bei verschiedenen Metallen. Die Säule wird bei den meisten Metallen deutlich gefärbt, was die Kontrolle der vollständigen Entfernung erleichtern kann. Etwa 100 ml Salzsäure genügen in den meisten Fällen, aber sicherheitshalber kann man mit einer etwas größeren Menge arbeiten.

Im Durchlauf wurden die Erdalkalien als Sulfat bestimmt. Zur Analyse der eingeführten Mengen kam dieselbe Methode zur Anwendung. Bei Magnesium, Calcium und Strontium wurden die Lösungen eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure befeuchtet und anschließend geglüht, um die Citronensäure zu verbrennen. Danach wurde wieder mit Schwefelsäure befeuchtet, im elektrischen Ofen (Mg: 500° C; Ca und Sr: 700° C) geglüht und schließlich gewogen. Sehr wichtig ist, daß die organische Substanz schon vor dem letzten Zusatz von Schwefelsäure vollständig verbrannt worden ist. Falls sich der Rückstand beim Befeuchten mit Schwefelsäure verfärben sollte, müssen das Glühen und die Befeuchtung wiederholt werden.

Bei Barium ist es schwierig, mit dieser Methode richtige Werte zu erhalten. Die Barium-Ionen wurden deshalb direkt im Durchlauf durch Zusatz von Schwefelsäure in der Hitze ausgefällt und gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

Ergebnisse.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Eisen untersucht. Die Eisen-Ionen werden in einem scharfen Band im oberen Teil der Säule zurückgehalten, wogegen die Calcium-Ionen durch die Säule laufen und nach Waschen mit Wasser im Durchlauf quantitativ bestimmt werden können. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, gelingt es, eine quantitative Trennung zu erreichen. Der maximale relative Fehler beträgt bei den Calciumbestimmungen 0,6%. Im Durchlauf waren weniger als 0,004 mmol Eisen vorhanden. Die Resultate sind innerhalb weiter

Tabelle 1. *Trennung des Calciums von Eisen.*

Austauschersäule mm	Durchlaufgeschwindigkeit ml/min	pH	Eingeführt HCl mmol	Eingeführt Fe mmol	Eingeführt Ca mmol	Gefunden Ca mmol	Relativer Fehler %
9,5 × 200	1,0	2,85		0,500	1,495	1,497	+ 0,1
9,5 × 200	1,1	2,85		0,500	1,495	1,497	+ 0,1
9,5 × 200	2,1	2,85		0,500	1,495	1,497	+ 0,1
13 × 200	6,2*	2,85		0,500	1,495	1,492	— 0,2
13 × 200	6,8*	2,85		0,500	1,495	1,495	± 0,0
9,5 × 200	1,0	2,45	0,200	0,500	1,495	1,492	— 0,2
9,5 × 200	0,9	2,12	0,800	0,500	1,495	1,486	— 0,6
9,5 × 200	1,1	1,95	1,500	0,500	1,495	1,493	— 0,1

* Bei dieser Geschwindigkeit wurde mit 350 ml Wasser gewaschen. Beim Waschen mit 250 ml wurden Fehler von —0,7 bis —1,5% erhalten.

Grenzen von der Durchlaufgeschwindigkeit unabhängig. Bei der höchsten Geschwindigkeit wurde mit zusätzlichem Druck gearbeitet. Es muß aber betont werden, daß beim Arbeiten mit großer Durchlaufgeschwindigkeit die mit Eisen beladene Zone sich verbreitert, so daß die Durchbruchskapazität der Säule verringert wird. Außerdem ist in diesem Falle eine größere Wassermenge erforderlich, um die Calcium-Ionen quantitativ aus der Säule zu verdrängen. Die Versuche zeigen auch, daß ein mäßiger Zusatz von Salzsäure bei der Bestimmung nicht stört. Selbstverständlich müssen größere Säuremengen vermieden werden, da mit erhöhter Säuremenge die erforderliche Schichthöhe größer wird.

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse von Calciumbestimmungen in Gegenwart von Vanadin(IV), Eisen(III), Aluminium(III), Kupfer(II), Nickel(II) und Kobalt(II). Die Trennung ist in sämtlichen Versuchen quantitativ und der maximale relative Fehler bei der Calciumbestimmung beträgt 0,3%. Kupfer, Aluminium, Vanadin und besonders Eisen werden sehr fest im ersten Teil der Säule gebunden. Nickel und Kobalt werden dagegen schwächer aufgenommen und die Komplexe wandern im Verlauf

des Versuches langsam in der Säule, auch wenn keine anderen Metalle anwesend sind, die vom Austauscher aufgenommen werden. Auch beim Waschen mit Wasser tritt eine Verschiebung der Sorptionszone ein. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei Kobalt; aus diesem Grunde können bei Verwendung zu großer Mengen an Waschwasser Verluste eintreten. Bei Probelösungen, die Kobalt enthalten, ist ein größerer Überschuß an Austauscher erforderlich als bei den anderen Kationen.

Wenn eine Probelösung mehrere Kationen enthält, die vom Austauscher gebunden werden, kann eine chromatographische Trennung beobachtet werden. Die Säule ist (bei Beginn der Analyse) gelblich. Wenn

Tabelle 2. *Trennung des Calciums von V, Fe, Al, Cu, Ni, Co.*

Austauschersäule mm	Durchlaufgeschwindigkeit ml/min	Eingeführt V mmol	Fe mmol	Al mmol	Cu mmol	Ni mmol	Co mmol	Ca mmol	Gefunden Ca mmol	Relativer Fehler %
9,5 × 200	1,5							1,495	1,494	−0,1
13 × 200	0,2						0,500	1,495	1,494	−0,1
13 × 200	1,0						0,500	1,495	1,497	+0,1
13 × 200	2,0	0,500						1,495	1,491	−0,3
13 × 200	1,0		0,200			0,200	0,200	1,495	1,497	+0,1
9,5 × 200	0,5			0,524				0,000	0,000	±0,0
9,5 × 200	0,5			0,524				1,495	1,497	+0,1
13 × 200	2,6				0,500	0,200		1,495	1,499	+0,3

z. B. eine Probelösung, die Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Calcium enthält, durch die Säule geschickt wird, erhält man am oberen Ende der Säule eine braune Zone (Fe). An diese schließt sich eine grüne (Cu), hellgrüne (Ni) und rötliche (Co) Zone an. Am unteren Ende muß der Austauscher wie vor dem Versuche mit Citrat-Ionen gesättigt sein, damit keine Verluste auftreten. Die Calcium-Ionen gehen in den Durchlauf.

Mit derselben Genauigkeit wie Calcium können Magnesium, Strontium und Barium von Vanadin, Eisen, Aluminium, Kupfer, Nickel und Kobalt abgetrennt werden. Die Resultate sind in Tab. 3, 4, und 5 zusammengestellt (S. 334).

In einer besonderen Versuchsreihe wurde untersucht, ob das Auswaschen vor der Sorptionsstufe einen Einfluß auf das Verhalten von reinen Calciumchloridlösungen hat. Nach Waschen der in Citratform überführten Säule mit 200 ml Wasser wurde die Waschung fortgesetzt. Das durchgelaufene Wasser war schwach sauer, was durch eine Donnan-Hydrolyse zu erklären ist. Der p_H-Wert der Austauscherphase wird hierdurch allmählich erhöht. Es könnte deshalb erwartet werden, daß nach Waschen mit großen Wassermengen eine Aufnahme von Calcium-Ionen bei der Sorptionsstufe eintreten würde. Praktisch ist die Hydrolyse in

Tabelle 3. *Trennung des Magnesiums von V, Fe, Al, Cu, Ni, Co.*

Austauschersäule mm	Durchlaufgeschwindigkeit ml/min	Eingeführt HCl mmol	V mmol	Fe mmol	Al mmol	Cu mmol	Ni mmol	Co mmol	Mg mmol	Gefunden Mg mmol	Relativer Fehler %
9,5 × 200	1,5								1,508	1,511	+ 0,2
13 × 200	2,0		0,500			0,200			1,508	1,512	+ 0,3
13 × 200	2,0		0,200	0,200	0,200	0,200	0,200		1,508	1,516	+ 0,5
9,5 × 200	1,1			0,500					1,508	1,503	— 0,3
9,5 × 200	1,1	1,000		0,500					1,508	1,504	— 0,3
9,5 × 200	1,2	2,000		0,500					1,508	1,504	— 0,3
13 × 200	1,0			0,200			0,200	0,200	1,508	1,511	+ 0,2
9,5 × 200	0,5				0,524				1,508	1,517	+ 0,6
13 × 200	1,8					0,500	0,200		1,508	1,502	— 0,4
13 × 200	0,5							0,500	1,508	1,513	+ 0,3

Tabelle 4. *Trennung des Strontiums von V, Fe, Al, Cu, Ni, Co.*

Austauschersäule mm	Durchlaufgeschwindigkeit ml/min	Eingeführt HCl mmol	V mmol	Fe mmol	Al mmol	Cu mmol	Ni mmol	Co mmol	Sr mmol	Gefunden Sr mmol	Relativer Fehler %
9,5 × 200	0,5								1,503	1,505	+ 0,1
9,5 × 200	0,5	1,000							1,503	1,505	+ 0,1
9,5 × 200	0,5	2,500							1,503	1,506	+ 0,2
13 × 200	2,0		0,265						1,503	1,500	— 0,2
13 × 200	2,0		0,530						1,503	1,504	+ 0,1
9,5 × 200	0,8			0,500					1,503	1,502	— 0,1
9,5 × 200	0,5				0,524				1,503	1,501	— 0,1
13 × 200	2,0				1,572				1,503	1,500	— 0,2
13 × 200	1,6					0,500	0,200		1,503	1,501	— 0,1
13 × 200	2,0					0,200	0,200	0,200	1,503	1,501	— 0,1

Tabelle 5. *Trennung des Bariums von V, Fe, Al, Cu, Ni, Co.*

Austauschersäule mm	Durchlaufgeschwindigkeit ml/min	Eingeführt V mmol	Fe mmol	Al mmol	Cu mmol	Ni mmol	Co mmol	Ba mmol	Gefunden Ba mmol	Relativer Fehler %
9 × 150	1,5							1,493	1,490	— 0,2
13 × 180	2,0							1,493	1,495	+ 0,1
13 × 200	2,0							1,605	1,603	— 0,1
13 × 200	2,0	0,530						1,605	1,605	± 0,0
13 × 200	2,0	0,265			0,200	0,200		1,605	1,602	— 0,2
9 × 150	1,0		0,300					1,493	1,496	+ 0,2
13 × 200	2,0		0,300					1,605	1,601	— 0,2
13 × 180	2,0		0,500		0,500			1,493	1,490	— 0,2
13 × 180	2,0			0,524				1,493	1,491	— 0,1
13 × 180	2,0			0,524		0,500		1,493	1,486	— 0,5
13 × 200	2,0		0,200			0,200	0,200	1,605	1,600	— 0,3

diesem Falle ohne Einfluß, denn es zeigte sich, daß nach Waschen mit 5—7 Liter Wasser (statt 200 ml) 99,7—99,9% der eingeführten Calcium-Ionen im Durchlauf gefunden wurden. Nach Eluieren der Säule mit Salzsäure konnte im Eluat höchstens 0.3% Ca nachgewiesen werden. Es kann aber erwähnt werden, daß bei Metallen, bei welchen die Sorptionsfähigkeit größer ist als bei Calcium (z. B. Zink) die Auswaschung der Säule einen deutlichen Einfluß ausübt. In diesem Zusammenhang muß betont werden, daß die Vorbehandlung mit Citronensäure und nicht mit Citratlösung ausgeführt werden muß, damit der p_H-Wert der Austauscherphase niedrig wird. In alkalischer Lösung werden die Calcium-Ionen mehr oder weniger fest gebunden, was abhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen ist.

Wir danken Statens Tekniska Forskningsrad für die Bereitstellung von Mitteln.

Literatur.

[1] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Stockholm: Almqvist & Wiksell 1952; New York: Wiley & Sons, 1953. — [2] Samuelson, O., und K. Schramm: Z. Elektrochem. 57, 207 (1953).

Prof. Dr. O. Samuelson, Göteborg, Gibraltargatan 5A (Schweden).

Aus dem chemischen Laboratorium der Westinghouse-Gesellschaft, Paris.

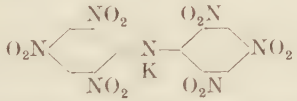
Beitrag zur spektralphotometrischen Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin.

Von
Ekkehard Gastinger.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. September 1953.)

Wie zuerst Poluektoff[1] beobachtete, bilden Kalium und ebenso Rubidium und Cäsium mit Dipikrylamin schwerlösliche, tieforangerote Salze folgender Konstitution:



Die entsprechenden Salze von Lithium, Natrium, Magnesium und Calcium sind leicht löslich. Über die Kaliumbestimmung als Dipikrylaminat haben zuerst Winkel und Maas[2], dann Kielland[3] und zuletzt Kolthoff und Bendix[4] eingehende Untersuchungen angestellt. Danach ist das Kaliumsalz in Wasser von 0° C praktisch unlöslich, leicht löslich dagegen in Aceton, wobei sich je nach der Konzentration eine gelbe bis

orangerote Lösung bildet. Diese Tatsache ist die Grundlage einer spektralphotometrischen Bestimmung kleinster Mengen von Kalium, die zuerst von KOLTHOFF und BENDIX genauer beschrieben wurde. Diese Autoren fällen die neutrale, auf Kalium zu analysierende Lösung mit Natriumdipikrylaminatlösung unter Eiskühlung, filtrieren das ausgeschiedene Kaliumsalz ab, lösen es in Aceton und bestimmen nach Verdünnen mit Wasser den Gehalt spektralphotometrisch an Hand einer Eichkurve.

Es erschien aus verschiedenen Gründen wünschenswert, die Angaben von KOLTHOFF und BENDIX in einigen Punkten zu überprüfen bzw. zu ergänzen. Dies war der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Versuche und Versuchsergebnisse.

1. Reagenzien.

Alle bei den hier beschriebenen Versuchen benützten Reagenzien waren Präparate pro analysi der Fa. Merck-Darmstadt.

2. Apparatur.

Die optischen Messungen wurden mit einem PULFRICH-Photometer der Fa. Zeiss durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Hagephotlampe derselben Firma. Die Extinktionsmessungen wurden bei jeder Untersuchungslösung zunächst 6mal wiederholt, dann die Küvetten vertauscht und nochmals 6 Messungen gemacht. Aus allen Messungen wurde das arithmetische Mittel gezogen und daraus der Extinktionsmodul E/d (Extinktion durch Schichtdicke) berechnet oder der molekulare Extinktionskoeffizient ε als Maß der Extinktion verwendet.

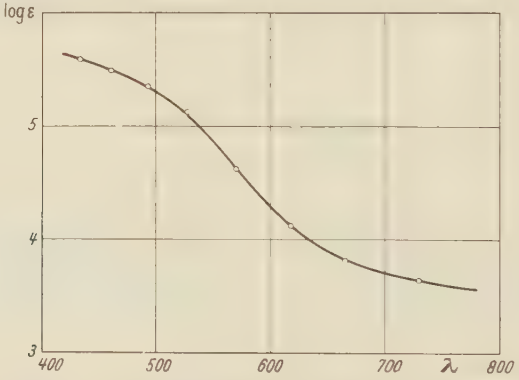


Abb. 1. Absorptionskurve des Kaliumdipikrylaminates in wäßriger, acetonhaltiger Lösung.

3. Absorptionskurve des Komplexes in wäßriger, acetonhaltiger Lösung.

Es wurde zunächst eine bestimmte Menge Kaliumchloridlösung mit Magnesiumdipikrylaminatlösung gefällt, das entstandene Kaliumdipikrylaminat abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. 7,8 mg dieses Salzes wurden in 100 ml Aceton gelöst und 10 ml davon in einem 100 ml-Meßkolben nach Versetzen mit 2 ml einer 0.01 n Natron-

lauge mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung enthält somit 0,00163 Millimole Kaliumdipikrylaminat. Sie wurde mit allen Filtern des PULFRICH-Photometers durchgemessen. Als Vergleichslösung diente Wasser. Trägt man die Wellenlänge des verwendeten Lichtes auf der Abszissenachse und den Logarithmus des dazugehörigen molekularen Extinktionskoeffizienten auf der Ordinate auf, so erhält man die Absorptionskurve des Kaliumdipikrylaminates in wäßriger, acetonhaltiger Lösung (Abb. 1).

Man erkennt, daß die Extinktion gegen die kurzen Wellen stark ansteigt. Die empfindlichsten Bestimmungen werden sich also in diesem Wellenbereich ergeben. Bei den vorliegenden Messungen wurde die Hagephotlampe von Zeiss mit dem Hg-Filter verwendet, dessen Schwerpunkt bei der Wellenlänge $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ liegt.

4. Einfluß der Acetonkonzentration auf die Extinktion.

Man versetzte je 10 ml einer 0,163 m Kaliumdipikrylaminatlösung in Aceton mit je 20 ml einer 0,001 n Natronlauge, füllte im 100 ml-Meßkolben nach Zusatz verschiedener Mengen Aceton mit Wasser auf und photometrierte. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, hat die Acetonkonzentration keinen Einfluß auf die Extinktion.

Tabelle 1. *Einfluß des Acetons auf die Extinktion.*

Versuch Nr.	Konzentrationen		Aceton Mol/l	Extinktionsmodul E/d
	Kaliumdipikrylaminat Millimole/l	NaOH Millimole/l		
1	0,00163	0,05	10,8	0,545
2	0,00163	0,05	8,2	0,541
3	0,00163	0,05	4,1	0,541

5. Zeitbeständigkeit der Lösungen.

Extinktionsmessungen, die an Lösungen von Kaliumdipikrylamin in Aceton vorgenommen wurden, zeigten, daß die Extinktion innerhalb von 2 Std völlig konstant bleibt (Tab. 2).

Tabelle 2. *Zeitabhängigkeit der Extinktion.*

Versuch Nr.	Konzentration der Lösung: 0,01 Millimole Kaliumdipikrylaminat/l	
	Alter der Lösung	Extinktionsmodul E/d
1	sofort nach der Herstellung gemessen	3,33
2	nach 30 min	3,30
3	nach 60 min	3,30
4	nach 120 min	3,33

6. Einfluß des p_H*-Wertes auf die Extinktion.*

Nach KOLTHOFF und BENDIX ist die Konzentration der Lauge ohne Einfluß auf die Extinktion. In einer besonderen Versuchsreihe wurde die Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit und der H^+-Ionenkonzentration untersucht.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion vom Alter der Lösung und dem* p_H*-Wert.*
Konzentrationen: Kaliumdipikrylaminat: 0,004 Millimole l, Aceton: 1,35 Mole l.

Versuch Nr.	p_H	Extinktionsmodul E/d gemessen sofort	30 min nach der Herstellung	60 min nach der Herstellung	120 min nach der Herstellung
1	13	0,807	0,634	0,593	0,600
2	12	1,06	0,964	0,836	0,748
3	11	1,09	1,05	1,02	1,03

Man entnimmt aus Tab. 3 und Abb. 2, daß die Extinktion und ihre Zeitbeständigkeit mit steigender Basizität der Lösung abnehmen: in stark

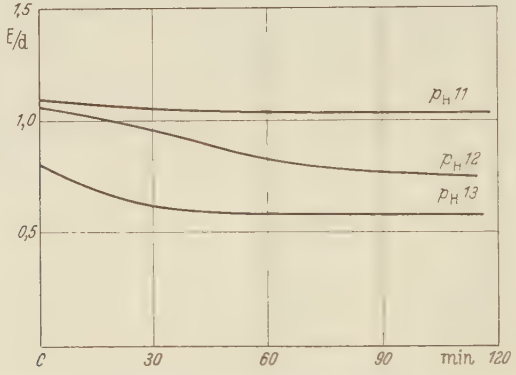


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von dem p_H-Wert und der Einfluß der Zeit.

alkalischem Gebiet verblaßt die Färbung verhältnismäßig rasch. Bei p_H 10 bleibt dagegen die Extinktion 2 Std lang praktisch konstant (Tab. 4).

Tabelle 4. *Zeitabhängigkeit der Extinktion.*
Konzentrationen: Kaliumdipikrylaminat: 0,0011 Millimole l, Aceton: 1,35 Mole l.
p_H-Wert der Lösung: 10.

Versuch Nr.	Lösung gemessen	Extinktionsmodul E/d
1	sofort nach der Herstellung	0,529
2	nach 30 min	0,528
3	nach 60 min	0,530
4	nach 120 min	0,531

Als praktische Folgerung ergibt sich daraus, daß es am besten ist, die Fällung in wenig Aceton aufzulösen und mit einem Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Puffer aufzufüllen: Gemische gleicher Teile einer 0,1 m $NaHCO_3$-Lösung und 0,05 m Na_2CO_3-Lösung zeigen bei 18° C den p_H-Wert 9,80[5]. Durch den Acetonzusatz kommt es — besonders wenn die Acetonmenge gering ist — nur zu ganz kleinen p_H-Änderungen, die in diesem p_H-Gebiet keine Rolle spielen[6]. Man nimmt am besten immer die gleiche, möglichst geringe Menge von Aceton, etwa 5 ml, zur Auflösung des Kaliumdipikrylaminates und füllt mit Wasser auf ein Volumen von 100 ml auf. Die Pufferlösung selbst ist ohne Einfluß auf die Extinktion (Tab. 5).

Tabelle 5. *Einfluß der Pufferlösung und der Zeit auf die Extinktion.*
Konzentrationen: Kaliumdipikrylaminat: 0,0039 Millimole/l, Aceton: 1,35 Mole/l. p_H-Wert der Lösung: 10.

Zusammensetzung der Lösung	Extinktionsmodul E/d gemessen nach der Herstellung			
	sofort	30 min	60 min	120 min
Aufgefüllt mit 0,0001 n NaOH-Lösg.	1,13	1,12	1,15	1,10
Aufgefüllt mit Wasser .	1,15	1,11	1,13	1,11
Aufgefüllt mit $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffer	1,15	1,16	1,15	1,14

7. *Gültigkeit des* Lambert-Beer*schen Gesetzes.*

Nach Kolthoff und Bendix ist das Lambert-Beersche Gesetz für Lösungen von Kaliumdipikrylaminat in acetonhaltigen, wäßrigen Lösungen nicht gültig. Da dieses Resultat zunächst nicht ohne weiteres verständlich ist, wurde es nochmals einer genauen Prüfung unterzogen, indem die Extinktion von Lösungen bestimmter Konzentration gemessen und dabei die Schichtdicke bei jeder Untersuchungslösung so gewählt wurde.

Tabelle 6. *Gültigkeit des* Lambert-Beer*schen Gesetzes.*

Versuch Nr.	Konzentration von Kaliumdipikrylaminat Millimol/l	Schichtdicke cm	$c \cdot d$	Extinktion
1	0,00039	5,0	0,00195	0,589
2	0,000975	2,0	0,00195	0,590
3	0,00195	1,0	0,00195	0,587
4	0,0039	0,5	0,00195	0,586

daß das Produkt $c \cdot d$ (Konzentration mal Schichtdicke) bei allen Messungen konstant bleibt. Im Falle der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes muß dann die Extinktion konstant bleiben. Tab. 6 zeigt, daß dies

tatsächlich zutrifft. Man stellte die Lösungen so her, daß man bestimmte Mengen einer Kaliumdipikrylaminatlösung in Aceton mit der $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Pufferlösung im Meßkolben auffüllte. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist also gültig und die Eichkurve ist eine Gerade.

In Abb. 3 ist der Extinktionsmodul in Abhängigkeit von der Konzentration (μg Kalium in 100 ml Volumen) aufgetragen. Die Gerade A in der

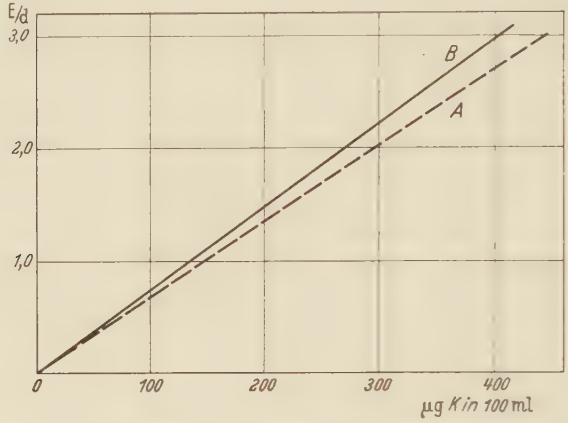


Abb. 3. Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration.

Abb. 3 wurde dadurch erhalten, daß genau abgemessene Mengen einer Lösung von Kaliumdipikrylaminat in Aceton mit Pufferlösung auf 100 ml im Meßkolben aufgefüllt und dann photometriert wurden. Tab. 7 enthält die zugehörigen Meßwerte.

Tabelle 7. *Eichkurve.*

Versuch Nr.	μg Kaliumdipikrylaminat je 100 ml Lösung	Molare Konzentration $c \cdot 10^6$	Extinktionsmodul $E/d \cdot 10^2$	Molarer Extinktionsmodul $\cdot 10^{-4}$
1	56,0	1,09	2,28	2,11
2	56,0	1,09	2,40	2,16
3	112,0	2,18	5,04	2,29
4	112,0	2,18	5,06	2,29
5	224,0	4,36	10,6	2,43
6	224,0	4,36	10,7	2,43

Aus den Werten dieser Tabelle errechnet sich der molare Extinktionskoeffizient für die Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ zu

$$\varepsilon = (2{,}29 \pm 0{,}0541) \cdot 10^4 .$$

Abb. 3 zeigt neben der Geraden A noch eine weitere Gerade. Diese Eichgerade B wurde aus Extinktionsmessungen an Lösungen gewonnen, die im Gegensatz zur Kurve A nicht durch Verdünnen bestimmter Mengen einer acetonischen Lösung von Kaliumdipikrylaminat hergestellt worden

waren, sondern durch Auflösen von Fällungen aus genau abgemessenen Mengen einer gestellten Kaliumchloridlösung mit Magnesiumdipikrylaminat. Tab. 8 enthält die Meßwerte. Man erkennt, daß die E/d-Werte für dieselbe Kaliumkonzentration immer um den gleichen Prozentsatz höher liegen als bei den früheren Messungen. Der Mehrbetrag von E/d bei der Geraden B gegenüber der Geraden A ist der ausgefällten Menge Kaliumdipikrylaminat direkt proportional. Dieser Effekt kann folgendermaßen gedeutet werden: Das ebenfalls stark gefärbte Reagens wird von dem ausgefällten Kaliumdipikrylaminat adsorbiert und kann durch Waschen des Niederschlages mit Eiswasser nicht entfernt werden. Die Menge des adsorbierten Reagenses ist der Menge des ausgefällten Kaliumdipikrylaminates direkt proportional. Für die Praxis ergibt sich daraus, daß die Eichlösungen ebenfalls durch Fällung und Auflösung von bestimmten Mengen Kaliumdipikrylaminat hergestellt werden müssen, und zwar nach derselben Methode, wie später die eigentlichen Bestimmungen durchgeführt werden.

Tabelle 8. *Unterschied der Eichkurven.*

Gefällte Menge Kalium in 100 ml im Gesamtvolumen von	Extinktionsmodul E/d		Differenz der E/d-Werte
	Gerade A	Gerade B	
100 ml	0,69	0,75	0,06
200 ml	1,38	1,50	0,12
300 ml	2,07	2,25	0,18
400 ml	2,76	3,00	0,24

Solange man in einem Konzentrationsbereich von 1 bis $4 \cdot 10^{-6}$ Mol/l arbeitet, ist das LAMBERT-BEERsche Gesetz gültig. Man kann daher auch in einem gewöhnlichen Colorimeter arbeiten, nur muß die Vergleichslösung ebenfalls durch Auflösen einer gefällten Menge Kaliumdipikrylaminat hergestellt werden und nicht durch Verdünnen einer Standardlösung.

Die relative Streuung einer gemessenen Extinktion bzw. der zu bestimmenden Konzentration und somit des eigentlichen Meßergebnisses ist gegeben durch[7]:

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc}{c} = \frac{0{,}4343}{E} \cdot \frac{dI}{I} .$$

Nimmt man die Einstellstreuung $\frac{dI}{I}$ zu 5% an, so folgt für die gewöhnlich beim PULFRICHphotometer erreichbare Genauigkeit von 2%:

$$\frac{dc}{c} = 0{,}02 = -\frac{0{,}4343}{E}\, 0{,}05 .$$

Daraus folgt weiter, daß die zu messende Extinktion rund den Wert 1 haben muß. Nach der Beziehung

$$c = \frac{E}{t \cdot d}$$

errechnet sich die für die Extinktion 1 erforderliche Konzentration

$$c_{\min} = \frac{1}{2{,}3 \cdot 10^4 \cdot 5} = 10^{-5}\,\text{Mol/l},$$

wenn man eine Schichtdicke von 5 cm annimmt. Es können also rund $4 \cdot 10^{-1}$ g/l Kalium auf $\pm 2\%$ genau bestimmt werden, das sind 40 μg Kalium in 100 ml Lösungsvolumen. Dieser Befund deckt sich mit dem von Kolthoff und Bendix, welche 40 μg Kalium in 100 ml Volumen auf 1 μg genau bestimmten, entsprechend einer Genauigkeit von 2,5%.

Literatur.

[1] Poluektoff, N. S.: Mikrochemie **14**, 265 (1934); vgl. diese Z. **102**, 282 (1935). — [2] Winkel, A., und H. Maas: Angew. Chem. **49**, 827 (1936); vgl. diese Z. **109**, 274 (1937). — [3] Kielland, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 220 (1938); vgl. diese Z. **116**, 435 1939). — [4] Kolthoff, I. M., und G. H. Bendix: Ind. Eng. Chem., anal. Edit. **11**, 94 (1939). — [5] Menzel, H.: Z. physik. Chem. **100**, 276 (1921). — [6] Gray, F. M., und G. M. Westrip: Trans. Faraday Soc. **21**, 326 (1925). — [7] Kortüm, G.: Colorimetrie und Spektralphotometrie. 2. Aufl., S. 23. Berlin 1943.

Dr. E. Gastinger, 3, Rue Tardieu, Paris 18e.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Trennung Arsen — Antimon — Zinn mit Thioformamid.

Von

A. Musil, E. Gagliardi und K. Reischl.

(Eingegangen am 23. September 1953.)

Wie aus früheren Publikationen hervorgeht[1], lassen sich die drei Metalle Arsen, Antimon und Zinn rasch und sicher mit Thioformamid als Sulfide bestimmen. Es war daher interessant zu erfahren, ob sich dieses Fällungsmittel auch für Trennungen verwenden ließe und welche Vorteile sich gegenüber dem Gebrauch von Schwefelwasserstoffgas ergäben.

Wie zuerst G. Vortmann und A. Metzl[2] und später andere Autoren übereinstimmend feststellten, gehört die Trennung der drei Thiosalzbildner zu den mißlichsten Operationen der analytischen Chemie. Grundsätzlich unterscheidet man hier zwei Trennungsverfahren, nämlich a) durch Fällung, b) durch Destillation. Alle nach a) angegebenen Methoden sind umständlich und sehr langwierig, so daß man sich immer mehr der Destillationsmethode bedient. Im Zuge dieses Verfahrens hat H. Biltz[3]

die Methodik von W. Plato[4], W. Hartmann[5] sowie K. K. Järvinen[6] zusammengefaßt und die sich daraus ergebende Arbeitsweise als „Breslauer Vorschrift" bezeichnet.

Durch Anwendung von Thioformamid ist man nun in der Lage, das Trennverfahren durch Fällung wesentlich zu vereinfachen. Arsen, Antimon und Zinn können auf Grund der unterschiedlichen Fällbarkeit mit Thioformamid bei verschiedenen HCl-Konzentrationen und Anwesenheit von Komplexbildnern glatt voneinander getrennt und dann einzeln bestimmt werden. Das Verfahren ist einfach und verhältnismäßig rasch durchführbar. Arsen kann man innerhalb von 10—15 min von Antimon und Zinn trennen, während die Bestimmung des Antimons als Sulfid nach Maskierung des Zinns mit Oxalsäure ungefähr ½ Std erfordert. Die Scheidung von Arsen, Antimon und Zinn ist also in längstens einer Stunde zu bewerkstelligen. Aus dem Filtrat der Antimonfällung wird dann Zinn als Sulfid abgeschieden und in SnO_2 übergeführt.

Die Analysenergebnisse der drei Bestandteile liegen in 6—8 Std vor, wenn diese gewichtsanalytisch, Arsen und Antimon als Sulfide, Zinn als Oxyd bestimmt werden, oder noch früher, wenn die Auswertung der getrennten Metalle durch Kombination von gewichts- und maßanalytischen Bestimmungsformen durchgeführt wird. Der Vergleich mit anderen Trennverfahren durch Fällung zeigt deutlich den Vorteil dieser Arbeitsweise.

Die Trennung des Arsens vom Zinn.

Während die Fällung des Arsens(V) mit Thioformamid bei 70° C in 6 n Salzsäurekonzentration durchgeführt wird und die Vollständigkeit der Fällung sofort nach Absetzen des Niederschlags überprüft werden kann, benötigt man für die Zinnfällung schwachsaures Medium. Die Gefahr eines Verdampfungsverlustes von $SnCl_4$ in 6 n salzsaurer Lösung bei 70° C besteht nicht, da die Ausfällung von As_2S_5 in kurzer Zeit beendet ist, längeres Erhitzen also nicht nötig ist. Es ist jedoch darauf zu achten, daß beim Absaugen in der Saugflasche das Filtrat infolge Unterdruckes nicht ins Sieden gerät (Gefahr von Zinn-Verlusten!).

Häufig wird man es mit Lösungen zu tun haben, die Arsen in 3wertiger, das Zinn in 4wertiger Form enthalten, so z. B. nach einem Nissenson-Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure. In diesem Fall ist eine Trennung besonders günstig, da man die Möglichkeit hat, das Arsen mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung zu titrieren und sogleich in die 5wertige Stufe überzuführen. Zur Überprüfung des maßanalytisch bestimmten Wertes bringt man das Arsen nach Abscheidung als Pentasulfid zur Auswaage. Abscheidung und Bestimmung als Trisulfid sind infolge größeren Cl-Gehaltes des Niederschlages nicht empfehlenswert. Über Gehalt und Entfernung des sich gewöhnlich mit dem Arsen(V)-sulfid ausscheidenden freien Schwefels,

der zu Überwerten der Auswaage Anlaß gibt, wurden genaue Untersuchungen vorgenommen. So zeigte sich, daß Auswaschen des Niederschlages mit Wasser bis zur Cl-Freiheit allein nicht genügt, um wirklich einwandfreie Resultate zu gewährleisten. Wäscht man jedoch den weitgehend Cl-freien As_2S_5-Niederschlag drei bis viermal mit heißem Alkohol, so wird der in geringer Menge mitgefallene Schwefel beseitigt und man hat noch den Vorteil, den Niederschlag in längstens 1 Std trocken zu erhalten.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung von Arsen(V) und Zinn(IV), die frei von oxydierenden Substanzen sein muß, wird 6 n salzsauer gemacht und ein Rührwerk eingeschaltet. Man erhitzt auf 70° C, fällt mit Thioformamid und verfährt weiter, wie es bei der Einzelfällung des Arsens angegeben ist. Man läßt den Niederschlag absitzen und filtriert durch einen A_2-Filtertiegel. Dabei ist darauf zu achten, daß das Filtrat infolge Unterdruckes nicht zum Sieden kommt. Das Becherglas wird daher kurz in kaltes Wasser gestellt, bis die Lösung auf 40—50° C abgekühlt ist und dann saugt man ab. Der Niederschlag wird mit wenig 6 n Salzsäuril gewaschen, um das Zinn vollständig zu entfernen. Das alles Zinn enthaltende Filtrat wird abgestellt und der As_2S_5-Niederschlag mit kaltem Wasser möglichst chlorfrei, hiernach 3—4mal mit heißem Alkohol gewaschen. Man wägt wie üblich als As_2S_5.

Das Filtrat wird mit Ammoniak abgestumpft, solange sich das an der Eintropfstelle bildende Zinnoxydhydrat noch gut wieder löst. Alsdann verfährt man weiter, wie es bei der Einzelfällung des Zinns beschrieben ist. Die Fällung als Zinn(IV)-oxydhydrat ist nicht zu empfehlen, da sich in dem nicht völlig gereinigten Fällungsmittel — durch die Herstellung bedingt — geringe Mengen Phosphat befinden und man so Überwerte erhält. Wie Tab. 1 zeigt, liefert die beschriebene Trennungsmethode für alle Mengenverhältnisse gute Resultate.

Tabelle 1. *Trennung Arsen—Zinn mittels Thioformamid.*

As				Sn			
theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	Fehler %	theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	Fehler %
347,1	348,7	+1,6	+0,46	25,6	25,8	+0,2	+0,78
303,1	303,9	+0,8	+0,26	47,8	48,0	+0,2	+0,41
240,5	240,8	+0,3	+0,12	75,1	75,3	+0,2	+0,26
204,8	205,0	+0,2	+0,10	100,5	100,7	+0,2	+0,20
139,5	139,8	+0,3	+0,21	146,0	146,3	+0,3	+0,20
103,8	104,0	+0,2	+0,19	200,0	200,0	±0,0	±0,00
70,3	70,6	+0,3	+0,43	247,4	247,5	+0,1	+0,04
49,7	49,9	+0,2	+0,40	320,0	319,0	—1,0	—0,34
24,6	24,8	+0,2	+0,80	346,0	347,0	+1,0	+0,28

Die Trennung des Arsens vom Antimon.

Scharrer[7] stellte fest, daß Antimon bei 6 n Salzsäurekonzentration und 60° C nicht mehr als Sulfid fällt, wogegen für As(V) eben diese Fällungsbedingung die optimale ist. Auf Grund dieses Verhaltens wurde mit den Versuchen der Trennung des Arsens vom Antimon begonnen, wobei für unterschiedliche Mengenverhältnisse gute Resultate erzielt wurden.

Bei Vorliegen einer Arsen(III)-Antimon(III)-Lösung kann man beide Metalle mit $KBrO_3$ als Gesamtsumme bestimmen und hat den Vorteil, beide Bestandteile in die 5wertige Form gebracht zu haben. Nun wird die sulfidische Trennung durchgeführt. Man hat es in der Hand, entweder Arsen allein oder Antimon allein zu bestimmen und von der maßanalytisch ermittelten Summe abzuziehen. Damit erspart man sich die Bestimmung des zweiten Metalls. Zur Überprüfung kann man aber immer noch das durch Rechnung ermittelte Metall direkt bestimmen.

Am besten eignet sich wieder die Abscheidung des Arsens als As_2S_5, da dessen Wert in längstens $1^1/_2$ Std vorliegt. Es ist jedoch besonders darauf zu achten, daß As_2S_5 infolge Reduktion des 5wertigen Antimons durch Thioformamid bzw. H_2S mit Schwefel verunreinigt ist und sich nicht unmittelbar zur Auswaage eignet. Daß die Verunreinigung des As_2S_5-Niederschlages durch Schwefel tatsächlich auf die Antimonreduktion zurückzuführen ist, bestätigen Versuche, die mit As^V-Sb^{III}-Lösungen durchgeführt wurden. Dabei ergab sich eine schwefelfreie As_2S_5-Fällung, eine Umfällung des As_2S_5-Niederschlages war also nicht notwendig.

Analysenbeispiel.

Die As^{III}-Sb^{III}-Lösung verbrauchte bei der Summentitration 35,3 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung.

Der hierauf aus 6 n salzsaurer Lösung mit Thioformamid gefällte As_2S_5-Niederschlag wog 196,6 mg, entsprechend 94,98 mg As oder einem Verbrauch von 25,36 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung. Da der Gesamtverbrauch für Arsen und Antimon 35,3 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung betrug, verbleiben für Antimon 9,94 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung. Dies entspricht 60,57 mg Sb.

Arsen gefundener Wert: 94,98 mg; theoretischer Wert: 94,98 mg.

Antimon gefundener Wert: 60,57 mg; theoretischer Wert: 60,50 mg.

Arbeitsweise. Bei Vorliegen von Lösungen, die Arsen und Antimon in 5wertiger Stufe enthalten, z. B. wenn die Thiosalze in alkalischem Medium durch Wasserstoffperoxyd zerstört wurden, verfährt man nach folgender Vorschrift: Die As^V-Sb^V-Lösung wird mit 6 n Salzsäure angesäuert, auf 70° C erhitzt, die Lösung mit einem Rührwerk gerührt und mit Thioformamid versetzt. As_2S_5 fällt sofort aus. Man hält so lange auf 70° C, bis die überstehende Lösung nach kurzem Abstellen des Rührers klar erscheint. Im allgemeinen ist dies in 5—10 min erreicht. Durch Zugabe von einigen Tropfen Fällungsmittel prüft man auf quantitative Ausfällung des Arsens. Die Thioformamidlösung hat man vor der Verwendung auf 6 n Salzsäurekonzentration gestellt, um bei der Arsenfällung eine, wenn auch nur vorübergehende Bildung von Antimonsulfid an der Einfallstelle zu vermeiden. Ist die überstehende Lösung klar geblieben, so wird das Rührwerk abgestellt und der Niederschlag sofort in einen A_2-Tiegel oder auch auf ein Papierfilter filtriert und mit Salzsäure gewaschen, bis alles Antimon sich im Filtrat befindet. Dazu sind ungefähr 20—30 ml Säure erforderlich. Man entfernt nun das Filtrat und löst As_2S_5, das — wie früher erwähnt — durch Schwefel verunreinigt ist, mit konzentrierter Ammoniaklösung. Dem jetzt erhaltenen neuen Filtrat fügt man zur Oxydation des Sulfidschwefels ein wenig Perhydrol zu, verkocht das überschüssige Wasserstoffperoxyd und fällt das Arsen erneut wie angegeben.

Das Filtrat der ersten Fällung, das alles Antimon enthält, wird mit Wasser auf über das Doppelte verdünnt und mit dem Fällungsmittel versetzt. Um das Flüssigkeitsvolumen nicht zu groß werden zu lassen, kann man auch die Hauptmenge der Säure mit Ammoniak abstumpfen. Man läßt den Niederschlag absitzen und filtriert bei ungefähr 70° C durch einen A_2-Tiegel. Die Verarbeitung erfolgt weiter, wie es bei der Einzelfällung des Antimons angegeben ist. Man hat natürlich auch die Möglichkeit, das Sulfid in das Tetroxyd überzuführen, oder nach Lösen in Säure Antimon maßanalytisch zu bestimmen. Tab. 2 zeigt Beleganalysen für das Trennungsverfahren.

Tabelle 2. *Trennung des Arsens vom Antimon mittels Thioformamid.*

As				Sb			
theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	Fehler %	theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	Fehler %
10,2	10,2	±0,0	±0,00	315,0	316,2	+1,2	+0,38
19,8	20,0	+0,2	+1,00	210,0	211,0	+1,0	+0,47
39,6	39,8	+0,2	+0,50	176,4	176,4	±0,0	±0,00
60,5	60,8	+0,3	+0,49	151,2	151,5	+0,3	+0,26
120,0	120,1	+0,1	+0,10	105,0	105,2	+0,2	+0,19
127,5	127,6	+0,1	+0,08	84,8	85,0	+0,2	+0,23
178,4	178,8	+0,4	+0,22	58,8	58,6	—0,2	—0,33
247,8	248,5	+0,7	+0,28	21,0	21,2	+0,2	+0,95
297,4	297,9	+0,5	+0,16	10,5	10,6	+0,1	+0,95

Die Trennung des Antimons vom Zinn.

Die Trennung des Antimons vom Zinn ist von besonderer Bedeutung und bildet seit langem ein wichtiges und schwieriges Kapitel der praktischen Analyse.

Mit Thioformamid kann die Trennung der beiden Metalle sowohl mit Komplexbildnern, wie Oxalsäure und Phosphorsäure, als auch nach Panajotow[8] ohne Komplexbildner bei Einhaltung einer bestimmten Salzsäurekonzentration durchgeführt werden.

Bei der Anwendung von Phosphorsäure als Komplexbildner für Zinn gelingt die Trennung gut. Doch kann man das gefällte Zinnsulfid nicht weiter verarbeiten, da es durch die Phosphorsäure verunreinigt ist. Es enthält 5—6% Phosphat. Man muß das Sulfid lösen und neuerdings fällen, wodurch man vollkommen reines SnS_2 erhält.

Zweckmäßiger reduziert man die 4wertige Zinnlösung durch reines metallisches Magnesium und scheidet das Zinn als Stannosulfid ab. Das SnS ist die geeignetste Fällungsform, um Zinn neben Phosphorsäure abzuscheiden.

Die Bindung des Zinns mittels Oxalsäure ist wohl die bekannteste und am meisten verwendete Methode. Allerdings muß das Zinn in der 4wertigen Form vorliegen, da sich sonst schwer lösliches Zinn(II)-oxalat abscheidet. Da man es aber meist mit Thiosalzlösungen, die im alkalischen

Milieu durch Wasserstoffperoxyd oxydiert werden oder mit in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Zinn-Antimonverbindungen zu tun hat, liegt das Zinn zumeist in der für die Bindung durch Oxalsäure geforderten Wertigkeit vor.

Die Bedenken, die sich gegen die Verwendung der Oxalsäure richteten, sind größtenteils durch die Schwierigkeit bedingt, die sich bei der Weiterverarbeitung des Filtrats ergeben. Man versuchte daher die Hauptmenge der Oxalsäure durch Oxydation zu zerstören. Diese Versuche führten jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis. Wird nämlich durch Permanganat oxydiert, so fällt die Zinnsäure manganhaltig aus. Durch Zerstörung mit Persulfat in ammoniakalischer Lösung, — man benötigt auf 15 g Säure mehr als 35 g Ammoniumpersulfat, — ergibt sich eine sehr konzentrierte Salzlösung, aus welcher Zinnsäure feinpulvrig und schlecht filtrierbar ausfällt. Daher bestimmte man das Zinn meist elektrolytisch.

Bei der Verwendung von Thioformamid als Fällungsmittel und der besonders bei Zinn gemachten guten Erfahrungen, ergibt die Abscheidung des Zinns als SnS_2 aus oxalsäurehaltiger Lösung gute Resultate. Während bei Verwendung von Phosphorsäure als Komplexbildner, das nach Abtrennung des Antimons gefällte SnS_2 stets durch Phosphorsäure verunreinigt ist, kann das aus oxalsäurehaltiger Lösung gefällte SnS_2 durch Abrösten und Glühen als SnO_2 zur Auswaage gebracht werden. Es fällt also das lästige und zeitraubende Umfällen weg; die Analyse läßt sich dadurch schneller und bequemer durchführen.

Arbeitsweise. Die Lösung, die das Zinn in 4wertiger Form enthalten muß (Antimon kann in beiden Oxydationsstufen vorliegen) wird mit 20 ml konz. Salzsäure auf 100 ml Flüssigkeitsvolumen angesäuert und auf je 100 mg Zinn mit ungefähr 4—5 g Oxalsäure versetzt.

Nunmehr wird zum Sieden erhitzt und mit 10%iger Reagenslösung versetzt (für 0,1 g Antimon ungefähr 7 ml). Zweckmäßig soll dabei das Fällungsgefäß unter ein Rührwerk gebracht werden, da der Fällungsvorgang durch Rühren wesentlich beschleunigt wird.

Nun verdünnt man nach und nach mit heißem Wasser auf mehr als das doppelte Volumen. Die letzten Anteile gibt man erst dann zu, wenn die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Dabei soll keine Trübung durch vielleicht noch in Lösung befindliches Antimon eintreten. Trübt sich dennoch die Lösung, so wird noch etwas Wasser zugegeben und weitergerührt, bis die Lösung über dem Niederschlag klar erscheint. Die Anwesenheit von genügend Fällungsmittel erkennt man an leichtem H_2S-Geruch. Es wird nun mäßig heiß durch einen A_2-Filtertiegel abgesaugt und mit heißem 1%igem oxalsäurehaltigem Wasser gewaschen, bis sich der Niederschlag vollständig im Tiegel und alles Zinn im Filtrat befindet. Nach Entfernung des Filtrats wird weiter mit heißem Wasser bis zur vollständigen Verdrängung der Oxalsäure gewaschen. Das Antimonsulfid wird nun ½ Std bei 110° C vorgetrocknet, dann in den Henzschen Trockenofen gebracht und wie früher angegeben weiter verarbeitet.

Das Filtrat, in dem sich alles Zinn befindet, wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und die Oxalsäure durch Ammoniak fast neutralisiert. Es wird so lange Ammoniak zugefügt, als sich die jeweils kommende Abscheidung von Zinn-

säure noch gut wieder löst. Nun wird mit Essigsäure versetzt bis der Indicator umschlägt. Ein Überschuß an Essigsäure schadet nicht, denn das beim nachfolgenden Abstumpfen mit NH_4OH-Lösung sich bildende Ammoniumacetat wirkt sehr günstig auf die Niederschlagsbildung des Zinnsulfides.

Man setzt nun Thioformamid zu, erwärmt und fügt unter Rühren mit einem Glasstab Ammoniak tropfenweise zu, bis das Sulfid ausfällt und auszuflocken beginnt. Die überstehende Flüssigkeit soll nunmehr klar sein.

Das gefällte SnS_2 wird nach kurzem Absitzenlassen filtriert und wie bereits angegeben weiter behandelt. Wie Tab. 3 zeigt, erhält man für Antimon und Zinn recht befriedigende Resultate.

Tabelle 3. *Die Trennung Antimon—Zinn mittels Thioformamid.*

Sb				Sn			
theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	Fehler %	theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	Fehler %
13,8	14,0	+0,2	+1,42	307,9	307,0	—0,9	—0,29
41,5	41,7	+0,2	+0,48	242,2	242,2	±0,0	±0,00
69,2	69,0	—0,2	—0,28	211,1	212,0	+0,9	+0,42
103,8	104,1	+0,3	+0,28	138,4	138,6	+0,2	+0,14
138,4	138,4	±0,0	±0,00	107,2	107,2	±0,0	±0,00
207,6	207,9	+0,3	+0,14	72,6	72,8	+0,2	+0,27
276,0	277,0	+1,0	+0,36	34,6	34,8	+0,2	+0,57
311,4	312,0	+0,6	+0,19	17,3	17,4	+0,1	+0,58

Trennung Arsen—Antimon—Zinn.

Arbeitsweise. Die Lösungen der 3 Metalle, die das Arsen in der 5wertigen Stufe enthalten muß, wird auf 6 n Salzsäurekonzentration gebracht. Wenn man von Thiosalzlösungen ausgeht, die man im alkalischen Medium mit Wasserstoffperoxyd zerstört, hat man alle 3 Metalle in der höchsten Wertigkeitsstufe vorliegen. Oxydierende Substanzen müssen abwesend sein.

Nach einem Nissenson-Aufschluß mit konz. Schwefelsäure liegen Arsen und Antimon in 3wertiger Form, das Zinn in 4wertiger Form vor. In diesem Falle titriert man Arsen und Antimon mit Kaliumbromatlösung und erhält damit die Gesamtsumme von Arsen und Antimon. Nun wird das gleiche Volumen 12 n Salzsäure zugefügt, so daß eine 6 n Salzsäurekonzentration erreicht ist. Um das spätere Arbeiten zu erleichtern, soll das Ausgangsvolumen nicht allzu groß sein und von den Metallen nicht mehr als 0,3 g enthalten.

Die 6 n salzsaure Lösung wird nun auf 70° C erwärmt, mit Thioformamid versetzt und mittels Rührwerk bis zum Klarwerden der überstehenden Flüssigkeit gerührt, wie es bereits beschrieben wurde. Daraufhin wird das As_2S_5 abfiltriert und der Niederschlag mehrmals gewaschen. Dabei ist darauf zu achten, daß beim Absaugen der Flüssigkeit das Filtrat infolge Unterdrucks in der Saugflasche nicht zum Sieden kommt, da sonst Verluste an Zinn entstehen können.

Das Arsen ist durch die Reduktion des 5wertigen Antimons in stark saurer Lösung durch H_2S mit Schwefel verunreinigt und wird daher nochmals gelöst und in der bei der Trennung Arsen — Antimon beschriebenen Weise neu gefällt.

Das antimon- und zinnhaltige Filtrat wird mit Ammoniak fast neutralisiert und mit Oxalsäure versetzt. Die Trennung erfolgt unter den bereits angegebenen Bedingungen.

Die Bestimmung der einzelnen Metalle kann sowohl gravimetrisch als auch maßanalytisch erfolgen. Die maßanalytische Bestimmung kann, insbesonders beim Antimon, wohl schneller ausgeführt werden, doch ist die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung größer.

Wie Tab. 4 zeigt, sind die nach dieser Methode erhaltenen Werte als durchaus befriedigend anzusehen.

Tabelle 4. *Trennung Arsen—Antimon—Zinn mittels Thioformamid.*

Arsen			Antimon			Zinn		
theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg	theor. Wert mg	gef. Wert mg	Fehler mg
100,4	100,6	+0,2	114,4	114,2	—0,2	111,1	111,4	+0,3
88,2	88,5	+0,3	142,9	143,2	+0,3	97,2	97,0	—0,2
119,4	119,8	+0,4	125,3	125,3	±0,0	118,5	118,4	—0,1
101,5	101,6	+0,1	101,6	102,0	+0,4	143,2	142,8	—0,4
51,0	51,2	+0,2	121,0	121,3	+0,3	84,7	84,7	±0,0
153,0	153,4	+0,4	60,5	60,3	—0,2	42,4	42,6	+0,2
102,0	102,0	±0,0	30,2	30,4	+0,2	143,2	143,2	±0,0
25,5	25,6	+0,1	125,3	125,0	—0,3	97,2	97,3	+0,1

Zusammenfassung.

Es wird ein genaues Trennungsverfahren von Arsen, Antimon und Zinn mit Thioformamid beschrieben, das einfach und ohne besondere Geräte durchgeführt werden kann. Die Trennung des Arsens von Antimon und Zinn kann in 10 min durchgeführt werden, die Trennung der beiden letzten Metalle voneinander dauert 30 min, so daß die Gesamtoperation in längstens 1 Std beendet ist.

Durch Kombination von maß- und gewichtsanalytischer Bestimmung werden auch die Endresultate rasch erhalten. Die Fehlergrenze liegt innerhalb einiger Zehntel mg.

Literatur.

[1] Gagliardi, E., u. A. Loidl: Diese Z. **132**, 33 (1951); Musil, A., E. Gagliardi u. K. Reischl: Diese Z. **137**, 252 (1952). — [2] Vortmann, G., u. A. Metzl: Diese Z. **44**, 525 (1905). — [3] Biltz, H.: Diese Z. **81**, 82 (1930). — [4] Plato, W.: Z. anorg. allg. Chem. **68**, 26 (1910); diese Z. **50**, 641 (1911). — [5] Hartmann, W.: Diese Z. **58**, 148 (1919). — [6] Järvinen, K. K.: Diese Z. **62**, 184 (1923). — [7] Scharrer, A.: Diss. München 1911, durch Brennecke, E.: Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse. Stuttgart: F. Enke 1939. — [8] Panajotow, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, I, 1296 (1909); vgl. diese Z. **49**, 118 (1910).

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1.

Aus dem E-Laboratorium der Berliner Kraft- und Licht (Bewag)-A. G., Kraftwerk West, Berlin-Spandau.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wässern bei Anwesenheit aktiver Reduktionsmittel.

Von

KURT WICKERT und ERNA IPACH.

(Eingegangen am 12. September 1953.)

In drei vorangegangenen Veröffentlichungen wurden beschrieben: die Tolidin-Mn^{2+}-Rhodanidmethode[1], die dann angewendet werden kann, wenn nur das Fe^{2+} als aktives Reduktionsmittel im Wasser zugegen ist, die Brom-Differenzmethode[2], die bei Anwesenheit beliebiger aktiver Reduktionsmittel anwendbar ist, und die Ferromethode[3].

Den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildet eine Brom-Methode, die ebenfalls bei Anwesenheit der geprüften aktiven Reduktionsmittel zu richtigen O_2-Werten führt, die es aber ermöglicht, unter Ausschaltung eines Differenzverfahrens den Sauerstoff direkt in einem Analysengang zu bestimmen.

Die im Wasser anwesende reduzierende Substanz wird durch Zugabe von Br_2-Wasser oxydiert. Das überschüssige Brom muß dann durch Zugabe einer weiteren Substanz vollständig gebunden werden. Diese Substanz und ihre Br_2-Verbindung dürfen den Analysengang nach der Tolidin-Mn^{2+}-Methode nicht stören. Es gibt viele organische Stoffe, die das Brom schnell und vollständig binden, aber offenbar nur wenige, die den oben genannten Bedingungen so genügen, daß noch kleinste Mengen Sauerstoff im Wasser richtig angegeben werden können. Von den geprüften Substanzen entsprach nur die Sulfosalicylsäure [$HO \cdot C_6H_3 \cdot (CO_2H) \cdot SO_3H$] den gestellten Anforderungen.

Die Brom-Methode.

Nach den verwendeten Chemikalien und der Reihenfolge ihrer Zugabe läßt sich die Brom-Methode wie folgt hinschreiben:

A) Wasserprobe + Br_2 $^{10\text{ min Standzeit}}$ + $HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot SO_3H$ $^{10\text{ min Standzeit}}$ + Mn^{2+} + $NaOH$ $^{\text{Absetzzeit}}$ + H_3PO_4 + Tolidin.

Von dem so gefundenen Sauerstoff, der durch die Stärke der Tolidinfärbung gegeben ist, müssen noch die Sauerstoffbeträge abgezogen werden, die durch die Zugabe der Br_2-, $HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot SO_3H$-, Mn^{2+}- und NaOH-Lösungen in die Wasserprobe hineingebracht wurden. Dieser

abzuziehende Betrag ist eine einmal zu bestimmende Konstante, die nur von der Temperatur der Chemikalienlösungen abhängig ist. Im allgemeinen braucht diese Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt zu werden.

Verwendete Lösungen. Bromlösung: 20 g NaBr + 3 g $KBrO_3$ + 25 ml HCl (1,125) werden auf 100 ml verdünnt. Diese Ausgangslösung wurde für die nachfolgenden Analysenbeispiele mit einer 1:9 verdünnten konz. Salzsäure auf das 20fache verdünnt. – Sulfosalicylllösung: 25 g Sulfosalicylsäure werden in dest. Wasser gelöst und auf 50 ml aufgefüllt. — Gesättigte $MnCl_2$-Lösung. — 50%ige NaOH-Lösung. – 85%ige H_3PO_4-Lösung. — Tolidinlösung: 0,2 g o-Tolidin werden in 2 ml n Salzsäure gelöst und auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt.

Arbeitsvorschrift.

Das Probewasser wird wie üblich entnommen[1, 2]. Werden O_2-Flaschen mit etwa 100 ml verwendet, dann stelle man diese Bestimmungsflaschen in ein 800 ml-Becherglas. Nach genügend langem Überlaufen aus der O_2-Flasche und dem 800 ml-Becherglas wird der Probewasserzufluß aus der O_2-Flasche herausgenommen und in das 800 ml-Becherglas gesteckt, das weiter überläuft.

Durch die überstehende Wasserschicht hindurch werden mit einer Mikropipette 0,2 ml einer Br_2-Lösung in die O_2-Flasche gegeben. Nach der Br_2-Zugabe wird die O_2-Flasche unter Wasser verschlossen, aus dem Becherglas herausgenommen, umgeschwenkt und wieder hineingesetzt. Nach 10 min Stehen im Becherglas, in das ununterbrochen das Probewasser einfließt und überläuft, wird der Stopfen unter Wasser abgenommen und 0,2 ml der Sulfosalicyllösung zugegeben. Die O_2-Flasche wird dann unter Wasser verschlossen, herausgenommen, umgeschwenkt und wieder hineingesetzt. Nach 10 min Stehen im Becherglas, in das immer noch das Probewasser einfließt und überläuft, wird der Stopfen der O_2-Flasche erneut unter Wasser abgenommen. Dann werden 0,1 ml Mn^{2+}-Lösung und 0,2 ml NaOH-Lösung mit der Pipette zugegeben. Die O_2-Flasche wird wieder unter Wasser verschlossen, herausgenommen, umgeschwenkt und wieder hineingesetzt.

Wenn sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, wird die O_2-Flasche aus dem 800 ml-Becherglas herausgenommen und es werden 10 ml der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit CO_2 herausgedrückt. Unter CO_2-Atmosphäre werden 1,5 ml Phosphorsäure zugegeben, geschüttelt und anschließend wird 1 ml Tolidinlösung zugesetzt und die Flasche mit Wasser aufgefüllt.

Nun kann die Färbung der Lösung mit dem lichtelektrischen Photometer gemessen und aus einer Eichkurve das Sauerstoffäquivalent der Färbung ermittelt werden[2]. Der so ermittelte Sauerstoffbetrag abzüglich der durch die zugegebenen Chemikalien in die Probe eingeführten Sauerstoffmengen ergibt den wirklichen Sauerstoffgehalt des Probewassers.

Anmerkung. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß die NaOH-Pipette vollständig frei ist von Spuren von oxydiertem Mn^{2+}.

Berücksichtigung der durch die Chemikalienzugabe eingeschleppten Sauerstoffmenge.

Der durch die Chemikalienzugabe eingeschleppte Sauerstoff ist nachstehend auf 1 l Probewasser bezogen:

0,1 ml $MnCl_2$-Lösung entsprechen 1,4 μg O_2/l Probewasser,
0,2 ml NaOH-Lösung entsprechen 2,0 μg O_2/l Probewasser.

Die Brom- und Sulfosalicyllösungen haben denselben Sauerstoffgehalt wie Wasser von der gleichen Temperatur. Bei 25° C beträgt ihr Sauerstoffgehalt 8 mg/l. Daraus ergibt sich:

0,2 ml Br_2-Lösung entsprechen 16 μg O_2/l Probewasser,
0,2 ml Sulfosalicylsäurelösung entsprechen 16 μg O_2/l Probewasser.

Bei Verwendung anderer Chemikalienmengen müssen die entsprechenden O_2-Mengen berücksichtigt werden. Obige Werte gelten für 100 ml-Probeflaschen. Werden z. B. Flaschen mit 120 ml Inhalt verwendet, dann sind die obigen Werte mit dem Faktor 0,8 zu multiplizieren.

Beispiele zu der Brom-Methode.

Da uns Wässer, die aktive Reduktionsmittel[2] enthielten, nicht zur Verfügung standen, mußten diese Reduktionsmittel zusätzlich mit der Pipette in die Probeflasche eingeführt werden. Dadurch erhöht sich der durch die Chemikalien eingeschleppte Sauerstoff um einen weiteren bestimmbaren Betrag.

O_2-Bestimmung in einem vakuumentgasten Weichwasser bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Fe^{2+}.

O_2-Gehalt nach A) . . . . . 40 μg/l
Durch die Chemikalien eingeschleppter O_2 . . . . . 23 μg/l
Wirklich vorhandener O_2 . . . . . 17 μg/l

Nach der Tolidin-Mn^{2+}-Rhodanidmethode[1] wurde ein Sauerstoffgehalt von 19 μg/l gemessen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

O_2-Bestimmung im Kesselspeisewasser bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Hydrazin (100 μg/l Probewasser).

O_2-Gehalt nach A) . . . . . 49 μg l
Durch die Chemikalien eingeschleppter O_2 . . . . . 31 μg/l
Wirklich vorhandener O_2 . . . . . 18 μg/l

In demselben Wasser wurden bei Abwesenheit von N_2H_4 nach der Tolidin-Mn^{2-}-Rhodanidmethode 16 μg O_2/l gefunden.

O_2-Bestimmung im Turbinenkondensat bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Dithionit (360 μg/l Probewasser).

O_2-Gehalt nach A) . . . . . 54 μg/l
Durch die Chemikalien eingeschleppter O_2 . . . . . 31 μg/l
Wirklich vorhandener O_2 . . . . . 23 μg/l

In demselben Wasser wurden bei Abwesenheit von $Na_2S_2O_4$ nach der Tolidin-Mn^{2+}-Rhodanidmethode 22 μg O_2/l gefunden.

O_2-Bestimmung im Turbinenkondensat bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Na_2SO_3 (650 μg/l Probewasser).

O_2-Gehalt nach A) . . . . . 65 μg/l
Durch die Chemikalien eingeschleppter O_2 . . . . . 35 μg/l
Wirklich vorhandener O_2 . . . . . 30 μg/l

In demselben Probewasser wurden bei Abwesenheit von Na_2SO_3 nach der Tolidin-Mn^{2+}Rhodanidmethode 28 μg O_2/l gefunden.

Die angeführten Beispiele sprechen für die Brauchbarkeit der direkten O_2-Bestimmung nach der Brom-Methode bei Anwesenheit von aktiven Reduktionsmitteln. Die untersuchten Wässer hatten bei Ausführung der Bestimmung A) nicht mehr als 100 μg O_2/l. Bis zu diesen O_2-Konzentrationen können die Tolidinfärbungen noch unverdünnt photometriert werden.

Von der beschriebenen Brom-Methode kann nicht im voraus gesagt werden, ob sie bei Anwendung beliebiger Reduktionsmittel anwendbar ist. Dies gilt insbesondere für die nicht definierbaren Verunreinigungen mancher Oberflächenwasser. Die wichtigsten im Kraftwerksbetrieb vorkommenden Reduktionsmittel sind an dieser Stelle behandelt worden.

Literatur.

[1] Wickert, K.: Werkstoffe und Korrosion 2, 209 (1951); vgl. diese Z. 134, 389 (1952/53). — [2] Wickert, K., und E. Ipach: Diese Z. 139, 181 (1953). — [3] Wickert, K., und E. Ipach: Vom Wasser 18, 337 (1950/51).

Dr. K. Wickert, Bewag-A.G., Berlin-Spandau, Otternbuchtstraße.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

Die Abtrennung des Eisens von Aluminium durch Ausschütteln mit Diäthyläther und Tetrahydrofuran.

Von

Hermann Specker und Heinrich Hartkamp.

(Eingegangen am 12. September 1953.)

Die spektralphotometrischen Bestimmungen kleiner Mengen von Aluminium werden durch Eisen(III)-Ionen gestört[1, 2, 3] und bedingen daher die quantitative Abscheidung oder Maskierung des Eisens. Bei einem Eisenüberschuß von mehr als einer Zehnerpotenz ist es besonders schwierig, das Eisen so selektiv zu entfernen, daß eine quantitative spektralphotometrische Aluminiumbestimmung möglich wird.

Wir versuchten, um Adsorptionseffekte und Mitfällungen zu vermeiden, das dreiwertige Eisen durch Ausschütteln seiner Rhodanidkomplexe mit organischen Lösungsmitteln vom Aluminium zu trennen. Die Trennung und Anreicherung von Kationen mittels Ausschüttelung ist besonders von W. Fischer und Mitarbeitern in vielen Fällen erfolgreich durchgeführt worden.

Wir fanden, daß der Verteilungskoeffizient von Eisen(III)-rhodanidkomplexen zwischen Diäthyläther und salzsaurer wäßriger Lösung durch Zusatz von Tetrahydrofuran sehr stark vergrößert werden kann, ohne daß sich die Verteilung von Aluminiumrhodanid in gleichem Maße ändert*. Der Trenneffekt wird dadurch im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren erheblich verbessert[4, 5].

* Ähnlich günstige Verteilungskoeffizienten erhält man bei Verwendung anderer cyclischer Äther anstelle von Tetrahydrofuran, ebenso beim Ersatz des Diäthyläthers durch Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Heptan und anderer Lösungsmittel. Das gleiche gilt für die Extraktion von Kobaltrhodanid, Kupfer(II)-rhodanid u. a. m. Darüber wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Tabelle 1. *Ausschüttelung von Eisen(III)-rhodanid und Abtrennung von Aluminium.*

Nr.	vorgelegt (mg) Fe	vorgelegt (mg) Al	HCl Konz.	NH_4SCN Konz.	Extraktionsmittel	Mengenverhältnis (ml)	Zahl der Extraktionen	gef. Al (mg)	Bemerkungen
1	—	10,00	~ 2 n	~ 2 m	Tetrahydrofuran+Diäthyläth.	30 + 30	1	10,04	
2	—	10,00	~ 2 n	~ 2 m	„ „	30 + 30	1	10,04	
3	—	100,00	~ 2 n	~ 3 m	„ „	30 + 30	1	100,2	
4	—	100,0	~ 2 n	~ 3 m	„ „	30 + 30	1	100,08	
5	–	10,0	~ 3 n	~ 1,2 m	„ „	30 + 30	1	10,04	
6	–	51,0	~ 3 n	~ 1,2 m	„ „	30 + 30	1	50,40	
7	5,0	101,8	~ 3 n	~ 1,2 m	„ „	30 + 30	2	101,1	Fe i. d. wäßr. Phase ~30 μg
8	10,0	101,4	~ 2 n	~ 3 m	„ „	30 + 30	3	99,53	„ „
9	20,0	101,8	~ 0,5 n	~ 1 m	„ „	30 + 30	2	101,5	„ „
10	20,0	101,8	~ 0,5 n	~ 1 m	„ „	30 + 30	2	101,2	„ „
11	100,0	10,04	~ 3 n	~ 2 m	„ „	30 + 30	2	10,00	„ „
12	100,0	10,04	~ 3 n	~ 2 m	„ „	30 + 30	2	10,03	„ „
13	100,0	10,04	~ 3 n	~ 4 m	„ „	30 + 30	3	10,09	„ „
14	300,0	10,04	~ 3 n	~ 4 m	„ „	50 + 50	2	9,86	„ „
15	100,0	10,04	~ 3 n	~ 4 m	Diäthyläther + Äthanol	30 + 30	2		> 2 mg Fe in d. wäßr. Phase
16	100,0	10,04	~ 3 n	~ 4 m	Diäthyläther	60	2		> 6 mg Fe in d. wäßr. Ph.

Unsere Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Angaben über die Zusammensetzung der Ausgangslösungen beziehen sich auf den Gehalt nach Zugabe aller Komponenten, ausgenommen Äther und Tetrahydrofuran. Die wahren Konzentrationen in der wäßrigen Phase sind geringer und nicht genau definiert, da ein Teil des Tetrahydrofurans in den wäßrigen Auszug geht. Die Schütteldauer betrug jeweils 2 min, die Temperatur 22° ± 2° C.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie von R. Bock[4] und anderen Autoren gezeigt und von uns bestätigt wurde, ist der Verteilungskoeffizient bei den Rhodanidkomplexen stark von der Konzentration des Ammoniumrhodanids, dem p_H-Wert und der Temperatur abhängig. Die in Tab. 1 angegebenen Werte sind deshalb zunächst als orientierende Werte im Vergleich zu anderen Methoden aufzufassen. Nach dreimaligem Ausschütteln ließ sich auch mit den empfindlichsten Methoden kein Eisen mehr in der wäßrigen Phase nachweisen. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, in weiteren Versuchen die optimalen Bedingungen dieser Trennung in Abhängigkeit von der Ammoniumrhodanidkonzentration, dem p_H-Wert und der Temperatur festzulegen. Wir glauben, auf diesem Wege auch die Spurenbestimmung von Aluminium in Stählen durchführen zu können.

Zusammenfassung.

Eisen und Aluminium lassen sich als Rhodanidkomplexe in Konzentrationen von 30 : 1 bzw. 1 : 30 durch zwei- bis dreimaliges Ausschütteln mit Äther und Tetrahydrofuran quantitativ trennen. Die Trennung läßt sich in 10 min durchführen.

Wir danken Frl. M. Kuchtner für experimentelle Mitarbeit.

Literatur.

[1] Sandell, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. 2. Aufl., Intersc. publishers. — [2] Werner, O.: Beih. Z. Ver. dtsch. Chem. **48**, 92 (1944); vgl. diese Z. **128**, 334 (1948). — [3] Strafford and Wyatt: Analyst (London) **68**, 319 (1943); **72**, 54 (1947). — [4] Bock, R.: Diese Z. **133**, 110 (1951) (dort umfassende Literaturangaben). [5] Steinhäuser, K., und H. Ginsberg: Diese Z. **104**, 385 (1936).

Dozent Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186, Bau 1.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Polarographie. J. Prchlík[1] verwertet den großen *Sauerstoffabsorptionskoeffizienten von Methanol zur Bestimmung von Sauerstoff in Leuchtgas.* Wird eine 0,1 n Lithiumchloridlösung in Methanol mit Luft gesättigt und diese Lösung mit 20,89% Sauerstoff als Eichlösung verwendet, so kann ein Sauerstoffgehalt zwischen 0 und 1% in Leuchtgas in rund 15 min auf $\pm 4\%$ genau bestimmt werden, wenn in der Grundlösung durch Hindurchleiten einer bekannten Leuchtgasmenge der Sauerstoff angereichert wird und die Lösung mit einer sehr großen (etwa 6 cm^2) Quecksilberanode polarographiert wird. — Die Reinheit des Methanols ist von besonderer Bedeutung. Ein Wassergehalt stört weniger, setzt jedoch die Stufenhöhe um 5% je Prozent Wassergehalt herab. – Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,6%. Wasserstoff, Methan, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzol, Ammoniak, Blausäure und Schwefelwasserstoff stören in den im Leuchtgas enthaltenen Konzentrationen nicht.

Ein *Schwefelwasserstoffgehalt* läßt sich *im Leuchtgas* polarographisch aus der Herabsetzung der Sauerstoffstufenhöhe in 0,1 n Natronlauge auf $\pm 5\%$ genau bestimmen. Werden 250 ml Rohleuchtgas (mit 2—5 g H_2S m^3) 5 min mit 10 ml n Natronlauge geschüttelt und werden 5 ml hiervon mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt, so kann direkt polarographiert werden (Vergleichskurven in 0,1 n Natronlauge). Weder Blausäure noch andere Leuchtgasverunreinigungen stören.

Zur Bestimmung von Benzol in Leuchtgas wird das Benzol nitriert, und die entstandenen Nitroderivate (Mono- und Dinitrobenzol in einem von den Nitrierbedingungen abhängenden Verhältnis) werden bei geeignetem p_H-Wert zwischen —0,2 und —0,9 V polarographiert. Nach Zugabe eines Tropfens 0,5%iger Gelatinelösung je 10 ml entstehen zwei polarographische Stufen, die sich um 0,12 V unterscheiden. Doch ist die erste Stufe, die 6—8% der Summe beider Stufenhöhen ausmacht, zeitlich veränderlich, wird in 20 Std um die Hälfte kleiner und ist nicht einem Dinitroderivat, sondern einer noch nicht genauer identifizierten Verunreinigung des Leuchtgases zuzuschreiben. Zur Eichung kann frisch destilliertes Nitrobenzol in 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösung, oder ein Luft-Benzolgemisch verwendet werden, das man durch Verdampfen von 1—6 mg Benzol in 250 ml Luft herstellt und anschließend nitriert. — Naphthalin und andere Kohlenwasserstoffe stören nicht, da sie im Vergleich zu Benzol in zu geringer Konzentration im Leuchtgas enthalten sind.

H. Rentschler und H. Tanner[2] haben gezeigt, daß die *polarographische Bestimmung von in Getränken gelöstem Sauerstoff*, der im Zusammenhang mit enzymatischen und nicht-enzymatischen oxydativen Veränderungen in Obst- und Fruchtsäften von besonderem Interesse ist, rasch und auf Bruchteile von Milligrammen gelingt, wenn in Anlehnung an M. E. Hall[3] und an M. A. Joslyn und

---

[1] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 658 (1951). Laborat. d. Mittelböhm. Gaserzeugung, Nationalunternehmen, Prag.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **96**, 161 (1953). Versuchsanst. Obst-, Wein-, Gartenbau, Wädenswil (Schweiz).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1382 (1951), vgl. diese Z. **136**, 134 (1952).

H. Supplee[1] der Diffusionsstrom der Sauerstoffstufe bei −1,6 V ausgewertet wird. Da für die Untersuchungen das Einfüllen der Probelösungen unter Luftabschluß möglich sein muß, wird die in Abb. 1 wiedergegebene Elektrodenanordnung verwendet. Die Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts vom Extraktgehalt, wie auch die Veränderung des Sauerstoffgehalts alkoholfreier Obst- und Traubensäfte während der Verarbeitung können nach diesem Verfahren einwandfrei erfaßt werden.

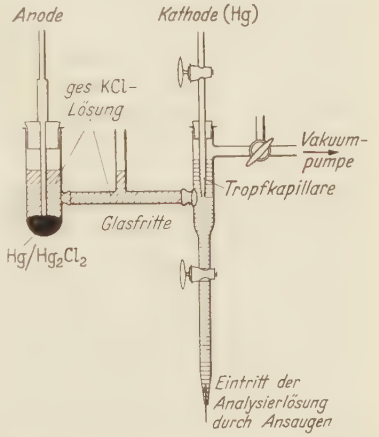


Abb. 1. Für die polarographische Analyse von Säften geeignetes elektrolytisches Gefäß nach Rentschler und Tanner.

J. Šimáně[2] gibt zur *polarographischen Bestimmung von Blutsauerstoff* folgende Methode an: Gleiche Mengen einer Lösung, die 1 g Kaliumferricyanid in 100 ml enthält, eines Boratpuffers (hergestellt aus 60 ml 0,1 n Natriumtetraboratlösung und 40 ml 0,1 n Salzsäure), von 0,2 n Kaliumchloridlösung und von einer Lösung, die aus 50 mg Saponin und 200 mg Gelatine in 20 ml Wasser hergestellt ist, werden vermischt und 2 Std bei Raumtemperatur im offenen Thermostaten unter öfterem Umschütteln mit Luft gesättigt. Mittels Ostwald-Pipette werden 4 oder 5 ml dieser Lösung in das Polarographiergefäß übergeführt, in das etwas Quecksilber als Bodenanode eingefüllt war, und nach Einsetzen der Capillare mit einer 1 cm hohen Schicht reinen Paraffinöls bedeckt. Zwischen 0 und — 1,1 V wird sodann polarographiert und der Sauerstoffgehalt dieser Lösung (p_H 8,5 ± 0,5) festgelegt. Anschließend werden wiederum mittels Ostwald-Pipette 0,20 ml Blut (unter anaeroben Bedingungen entnommen) unter die Paraffinschicht zugegeben, man rührt, wartet 3—5 min und polarographiert nochmals auf Sauerstoff. Da Oxyhämoglobin durch Ferricyanid und bei Gegenwart von Saponin unter Sauerstoffbildung in Methämoglobin übergeht (gleichzeitig gebildetes Kohlendioxyd wird durch den Puffer aufgefangen), kann aus dem Unterschied der Wellenhöhen der Blutsauerstoff schnell und einfach ermittelt werden. Der Fehler der Bestimmung beträgt bei Venenblut ± 0,3 Vol%, bei Arterienblut ± 0,45 Vol%.

Zur polarographischen Bestimmung von Zink in Lebergewebe verfährt man nach P. H. van Leeuwen und P. C. Hart[3] in folgender Weise: 2 g trockenes Leberpulver werden in üblicher Weise in einem 250 ml fassenden Kjeldahl-Kolben mit 3 ml konz. Schwefelsäure und 12 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und auf der Flamme zerstört. Treten Schwefelsäuredämpfe auf, so wird weiter laufend (40 Tr./min) Nitriersäure zugesetzt (etwa 5 ml) bis alle organische Substanz zerstört ist. Nach Abkühlen wird in 20 ml Wasser und 10 ml 2 n Citronensäurelösung aufgenommen. Diese Lösung wird mit konz. Ammoniak auf p_H 8,4—9,0 gebracht und im Schütteltrichter mit je 10 ml Dithizonlösung (1 g Dithizon in 1 l Chloroform mit 10 ml Alkohol) ausgeschüttelt bis die Chloroformphase grün bleibt und Zn, Cu und

[1] Food Research **14**, 209 (1948).

[2] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 781 (1951). 2. Interne Staatsklinik, Prag.

[3] Chem. Weekbl. **1952**, 829 [Holländisch]. Inst. Veeteeltkundig Onderzoek, T.N.O., Amsterdam.

Pb extrahiert sind. Die Chloroformlösungen werden sodann 4 min kräftig mit 0,2 n Salzsäure geschüttelt, so daß Zn und Pb wieder in die wäßrige Phase gehen. Aus dieser wird überschüssiges Dithizon mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, durch Erwärmen wird der Rest an Tetrachlorkohlenstoff entfernt, die Lösung wird vorsichtig auf 2 ml eingeengt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Nimmt man den Rückstand in 5 ml Grundlösung (1 m Ammoniumchlorid, 1 m Ammoniak im Liter und 0,01% Gelatine) auf und belüftet 5 min mit Stickstoff oder Wasserstoff, so kann direkt in üblicher Weise polarographiert werden. Die Güte der Polarogramme wird beträchtlich erhöht, wenn das von der Kathode abtropfende Quecksilber gesondert aufgefangen wird und nicht zur Bodenanode gelangt. Die auf Eichkurven aufgebauten Analysen sind auf 3—5% genau.

B. H. Eccleston, Marilyn Morrison und H. M. Smith[1] haben eine Vorschrift zur *polarographischen Bestimmung von elementarem Schwefel in Rohölen* ausgearbeitet und den Gehalt von Proben verschiedener Texas-Öle analysiert. In Anlehnung an Versuche von M. Hall[2] in Petroleum wird die Ölprobe in einer Lösung polarographiert, die aus 63% Benzol, 27% Methanol, 9,5% Pyridin und 0,5% konz. Salzsäure besteht und zuvor mit Inertgas (Helium) 10 min belüftet war. Ölprobe und Elektrolytlösung werden eingewogen. 5 ml des Gemisches (4 min belüftet) werden zur Polarographie benutzt. Die Tropfelektrode ($m = 2{,}72$ mg/sec^{-1}, $t = 3{,}97$ sec in dest. Wasser be 25° C und 449 mm Quecksilberdruck über der Capillare) wird erst kurz vor der Aufnahme eingesetzt, es wird dann noch 1 min belüftet. Unter diesen Bedingungen ist die Höhe der bei —0,48 V (gemessen gegen die 0,1 n Lithiumchlorid-Kalomelelektrode) auftretenden Stufe der Konzentration linear proportional. Im Bereich $1{,}25 < i < 12$ μAmp gilt die Beziehung $i = 3770\%\ S$ (für eine zweite Zelle mit Bodenquecksilber als Anode wurde 3590% S gefunden). Die Analysen sind auf $\pm 1\%$ reproduzierbar, die Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$.

K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff mit Hilfe der anodischen Welle beschreiben P. Zuman, R. Zumanová und B. Souček[3]. Die Analysenmethode beruht auf der Umsetzung von CS_2 mit Diäthylamin in äthylalkoholischer Lösung unter Bildung von Diäthyldithiocarbaminat. Bei Konzentrationen unter $2 \cdot 10^{-4}$ m wurde nur eine Welle bei — 0,62 V beobachtet. Höhere Konzentrationen (bis $1 \cdot 10^{-3}$ m CS_2) zeigen daneben eine zweite Welle, die um 160 mV positiver liegt. Die Höhen der Wellen entsprechen denen von Diäthyldithiocarbaminsäure gleiche Konzentration. Die Bildungsreaktion ist in weniger als 1 min beendet. Nachheriges Durchleiten von Stickstoff durch die Lösung hat auf die Stufenhöhe keinen Einfluß, ein Beweis für die feste Bindung des Schwefelkohlenstoffs in dem Carbaminat. Der braune Kupferkomplex, der in der Colorimetrie verwendet wird, ändert an der letzten Kurve nichts. In gesättigter alkoholischer Lauge werden je nach Konzentration 1—2 Wellen beobachtet (—0,44 V und —0,27 V). In ammoniakalischer, wäßriger oder alkoholischer Lösung ist die Bestimmung nicht möglich. — Von anderen Schwefelverbindungen kann H_2S durch seine um 120 mV negativere Welle neben CS_2 bestimmt werden, wenn nicht mehr als die dreifache Menge H_2S gegenüber CS_2 vorhanden ist. Thioglykolsäure, Isoamylmercaptan, Benzylmercaptan und Cyclohexylmercaptan koinzidieren; es müssen Vergleichsbestimmungen mit Diäthyldithiocarbaminat gemacht werden. Es können 1—1000 μg CS_2 bestimmt werden. — *Arbeitvorschrift.* Man verwendet als Trägerlösung ein Gemisch

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1745 (1952). Bureau of Mines, Bartlesville, Okla. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **22**, 1137 (1950); vgl. diese Z. **133**, 440 (1951).

[3] Chem. Listy **47**, 178 (1953) [Tschechisch]. Zentrales polarographisches Inst. u. Inst. Arbeitshygiene, Prag.

von 100 ml 96%igem Äthylalkohol mit 3 ml 33%igem Diäthylamin und versetzt unmittelbar vor Gebrauch 9 ml dieser Lösung mit 1 ml 2 m Lithiumchloridlösung zur Verbesserung der Leitfähigkeit. Man befreit die Lösung von Sauerstoff, indem man 15 min lang Stickstoff durchleitet. Nach Zugabe der Probe läßt man 2 min zur vollständigen CS_2-Bindung verstreichen, entfernt dann die letzten Spuren Sauerstoff und polarographiert (m = 416 mg Hg sec, 1 Tropfen in 2,7 sec). Gasförmiger Schwefelkohlenstoff wird durch sehr langsamen Stickstoffstrom in ein Auffanggefäß mit 4 ml der alkoholischen Lösung von Diäthylamin geleitet. Die Bestimmung erfolgt in der Absorptionslösung nach Zugabe von 1 ml 2 m LiCl-Lösung. H. Kurtenacker.

Zur polarographischen Bestimmung von Mangan nützt J. Mojžíš[1] die Tatsache aus, daß die Komplexverbindung dreiwertiger Mangan-Ionen mit Triäthanolamin, die von E. Jaffe[2] zur qualitativen Analyse von Metallen, von H. Wolfson[3] zur Bestimmung von Eisen in Eisen-Nickellegierungen benutzt wurde, und deren Verwendung in der Polarographie G. Jessop[4] eingehender untersuchte, an der Quecksilbertropfkathode bei −0,49 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode quantitativ reduziert wird.

Zur Bestimmung von Mangan und Eisen in metallischem Nickel werden 0,5 g der Probe mit 5 ml Salzsäure 1:1 und 2 ml Salpetersäure 1:1 gelöst. Nach Abkühlen werden 20 ml Ammoniak und 5 ml n Ammoniumcarbonatlösung zugefügt, es wird wieder abgekühlt und nach Zusatz von 2 ml Wasserstoffperoxyd bis zum Aufhören des Schäumens gerührt. Überschüssiges Wasserstoffperoxyd wird durch Kochen beseitigt. Man filtriert den Fe-Mn-Niederschlag ab und löst ihn dann in möglichst wenig heißer Salzsäure 1:3. Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, mit 2 ml n Salzsäure aufgenommen, mit 2,5 ml m Triäthanolaminlösung und 5 ml 5 n Kali- oder Natronlauge versetzt, gut vermischt und auf 25 ml aufgefüllt. Nach Durchleiten von Wasserstoff während 3 min wird ohne Zusatz von Gelatine polarographiert. Dreiwertiges Eisen gibt eine sehr schöne, gut meßbare Stufe bei etwa −1,00 V. Die Vergleichslösung enthält Mn- und Fe-Lösung bekannter Konzentration.

Zur Bestimmung von Mangan und Blei in Kunstharzen werden 0,5 g Probe mit 2 g Kaliumhydrogensulfat vorsichtig verglüht. Die Asche wird in Sulfat übergeführt und in Wasser aufgenommen. Dann wird die Lösung mit so viel m Triäthanolaminlösung und 5 n Natron- oder Kalilauge versetzt, daß die Konzentrationen 0,1 bzw. 1 m betragen. Nach Belüften mit Wasserstoff wird polarographiert.

In allen Beispielen wird mit Eichlösungen verglichen. Oxydationsmittel stören, so vor allem freie Salpetersäure, die daher abgedampft werden muß. Ebenso stört Ammoniak. Von Metallen stört lediglich Kupfer, denn Pb, Cd, Fe, Ni, Zn, Bi, Cr^{III} und Sn^{II} werden bei Gegenwart von Triäthanolamin erst bei negativeren Potentialen als Mn reduziert. Sb, Mo und V werden überhaupt nicht reduziert. Es dürfen keine Acetat-Ionen zugegen sein.

Für die polarographische Bestimmung kleiner Eisengehalte neben Kupfer in Bodenextrakten nützen J. R. Ferguson und E. T. Verdier[5] die Beobachtung aus,

[1] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 638 (1951). Lab. d. Fa. Tesla-Elektronik, Nationalunternehmen, Prag.

[2] Ann. Chim. applicata **22**, 737 (1932).

[3] Nature (London) **153**, 375 (1944).

[4] Nature (London) **158**, 59 (1946).

[5] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1,61 (1951). Rhodes Univ. College, Grahamstown (Süd-Afrika).

daß beim Ausschütteln einer m Kaliumoxalatlösung, die Eisen und Kupfer (ursprünglich als Chloride) enthält, mit 0,2%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff das Kupfer quantitativ in die Tetrachlorkohlenstoffschicht übergeht und Eisen ebenso quantitativ in der wäßrigen Phase verbleibt. Wird daher eine Bodenprobe mit Salzsäure extrahiert[1] und der Extrakt, rund 10^{-5} g Eisen enthaltend, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 1 ml n Salzsäure aufgenommen und nach Zugabe von 9,2 g Kaliumoxalat und 2,5 ml 0,2%iger Gelatinelösung auf 50 ml aufgefüllt, werden 10 ml dieser Lösung schnell und wiederholt mit je 5 ml Dithizonlösung ausgeschüttelt, bis die Extraktion beendet ist und die Dithizonlösung grün bleibt, wird dann noch sämtliches Dithizon aus der wäßrigen Phase mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt, so kann nach 10 min langem Belüften mit Stickstoff direkt polarographiert werden. Al, Ca, Co, Cu, Mg, Mo, Ni, Ti und Zn stören nicht, sofern ihr Gehalt nicht mehr als 10% des Eisengehalts ausmacht.

Um Phenol in Harn und Wasser polarographisch zu bestimmen, werden nach J. Roubal und J. Zdražil[2] zu einer 0,01 n Phenollösung 2% einer 65%igen Salpetersäure zugesetzt und 12 Std bei Raumtemperatur der Reaktion überlassen, so daß Nitrierung erfolgt. Wird die Lösung dann mit Wasserdampf destilliert, was bei Harn erst nach Zugabe von 10% verdünnter Schwefelsäure erfolgen soll, und wird ein anderer Teil der Lösung mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen, und werden beide Lösungen nach Belüften mit Wasserstoff oder nach Zugabe von 1 ml einer Lösung von 4 g Metol, 8 g Hydrochinon, 126 g krist. Natriumsulfit und 52 g kalz. Soda in 1000 ml Wasser je 3 ml Analyselösung polarographiert, so kann aus dem Polarogramm des Destillats der o-Nitrophenolgehalt und aus dem Ätherextrakt der Gehalt von o- und p-Nitrophenol ermittelt werden, wenn mit entsprechenden Eichkurven verglichen wird. Der p-Nitrophenolgehalt kann auch im Rückstand der Destillation gesondert festgestellt werden. — Die Genauigkeit der Analyse ist nicht angegeben.

Der Pentosangehalt von Cellulose läßt sich, wie R. Domanský[3] beschrieben hat, zuverlässig und schnell durch die polarographische Bestimmung des durch Destillation mit Salzsäure aus Pentosanen gewonnenen Furfurols ermitteln. Wird Cellulose mit 13%iger Salzsäure destilliert und das Destillat mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, so erhält man eine Furfurollösung in etwa 2,5 n Ammoniumchloridlösung. Die polarographische Analyse dieser Lösung ist auf 0,33% des Furfurolgehalts reproduzierbar, wie Eichaufnahmen ergeben. Ein Vergleich mit titrimetrischen Bestimmungen fällt auf Grund der guten Reproduzierbarkeit, der Schnelligkeit und der Ausschaltung aller chemischen Nebenreaktionen zugunsten der Polarographie aus.

Eine Schnellbestimmung von Zucker in Gerbstoffextraktlösungen durch polarographische Bestimmung des Kupferüberschusses bei der Reduktion mit Fehlingscher Lösung hat J. Dlezek[4] angegeben: 50 ml zu analysierende Gerbstoffextraktlösung und 50 ml der gleichen, aber mit 0,1 –0,15 g reiner Glucose je 500 ml versetzten Lösung werden durch Zugabe von 5,0 ml gesätt. basischer Acetatlösung entgerbt. Aus 30 ml des Filtrates wird das Blei durch Zugabe von 0,5 ml gesätt. Dinatriumphosphatlösung entfernt. 10 ml des Filtrates werden mit Fehlingscher

[1] Verfahren nach C. S. Piper, „Soil and Plant Analysis", Adelaide, 1942.

[2] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 724 (1951). Inst. Industriehyg., Gottwaldov (Tschechoslow).

[3] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 730 (1951). Forschungsinst. f. d. Holzindustrie, Bratislava (Tschechoslow.).

[4] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 740 (1951). Forsch.-Inst. Lederindustrie, Brünn.

Lösung in einem 50 ml-Meßkolben reduziert (1 min über einem Drahtnetz erwärmen, in 2—3 min zum Sieden bringen und 5 min am Sieden erhalten, dann in 2 min abkühlen), es wird 0,01% Gelatine zugefügt, aufgefüllt, und durch ein dichtes Filter filtriert. 5 ml des Filtrats werden nach Zugabe von 3 ml konz. Ammoniak polarographiert. Aus dem Absinken der Kupferstufe bei − 0,436 V durch die bekannte Glucosezugabe wird dann der Zuckergehalt bestimmt. — Die Menge der verwendeten FEHLINGschen Lösungen I und II richtet sich nach dem Zuckergehalt und soll bei 5% Zucker 0,6, bei 5—10% 1,0 und bei 10—20% 1,3 ml betragen. Der Fehler der Methode liegt unter 0,1%.

Die polarographische Bestimmung wasserunlöslicher Substanzen, insbesondere von *Anthrachinon, elementarem Schwefel*, von *Peroxyden in Fett* und von *tert. Butylhydroperoxyd*, hat G. E. O. PROSKE[1] beschrieben. Da die Anwendung organischer Lösungsmittel geringe Stufenhöhen mit sich bringt, sind die Vorschriften für wässerige Lösungen ausgearbeitet, die nur Zusätze organischer Medien enthalten und in denen zur Löslichkeitserhöhung nicht Seifen, die in der Regel die Polarogramme stören, sondern Dihexyl- und Diamylnatriumsulfosuccinat (Aerosol MA und Aerosol AY der American Cyanamid Co.) verwendet werden, bei denen Störungen ausbleiben. Polarographiert wird stets bei 25 ± 0,1° C mit $m = 2{,}10$ mg sec^{-1} und $t = 3{,}10$ sec, so daß $m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}98$ bei offenem Stromkreis in Wasser ist. Stets wurde 15 min mit Stickstoff belüftet. Die Potentiale sind auf die gesätt. Kalomelelektrode bezogen. Die Vorschriften sind: 5 ml 0,01 m Lösung *von Anthrachinon* in Chloroform, 12,5 ml 20%ige wäßrige Aerosol MA-Lösung, 2,5 ml Äthylalkohol und 2,5 ml Ammoniakpufferlösung (in bezug auf Ammoniak 0,3n, auf Ammoniumchlorid 0,25n) werden mit Wasser zu 25 ml ergänzt. Das Polarogramm zeigt bei − 0,75 V eine Stufe, deren Höhe bis zu einer Konzentration von 0,8 g/l Anthrachinon der Konzentration linear proportional ist.

Zur *Schwefelbestimmung* ist ein Zusatz von 3–4% Toluol erforderlich. Auch hier ist die Höhe der bei − 0,54 V auftretenden Reduktionsstufe der Schwefelkonzentration linear proportional, wenn x (maximal 1) ml Toluol-Schwefellösung nicht mehr als 4% im Volumen ausmachen und außerdem $1 - x$ ml Toluol, 12,5 ml 20%ige wäßrige Aerosol MA-Lösung und 2,5 ml Acetatpufferlösung (0,33 m Essigsäurelösung und 0,35 m Natriumacetatlösung) zugesetzt werden und alles mit Wasser auf 25 ml ergänzt wird. Ein Angriff des Quecksilbers durch diese Lösung wurde nicht beobachtet. Wird der Toluolgehalt von 4% überschritten, so liegt keine Lösung mehr vor und der Schwefel wird in der entstandenen Emulsion nicht mehr quantitativ polarographisch erfaßt.

Peroxyde in durch mehrstündiges Erhitzen auf 90—95° C oxydiertem Fett liefern eine der Konzentration linear proportionale Stufe bei − 0,32 V, wenn 5 ml einer 10%igen Fettlösung in Chloroform mit 5 ml Benzylalkohol vermischt und mit 20%iger Aerosol AY-Lösung in Wasser auf 25 ml aufgefüllt polarographiert werden.

tert.-Butylhydroperoxyd kann ohne Zusatz organischer Medien allein durch Aerosol MA-Zusatz in Wasser gelöst werden. Bis zu 2,5 ml einer 0,05 m tert.-Butylhydroperoxydlösung (0,45 g in 10 ml 20%iger Aerosol MA-Lösung auf 100 ml aufgefüllt) werden mit 3 ml 20%iger Aerosol MA-Lösung und 2,5 ml Ammoniakpufferlösung (wie oben) versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Die Höhe der bei − 1,28 V auftretenden Stufe ist der Konzentration linear proportional, wenn gegen die Blindprobe korrigiert wird. (Die Reduktionsstufe des Aerosols liegt fast an der gleichen Stelle.)

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1834 (1952). Def. Res. Lab., Departm. of Supply, Victoria (Australien).

Zur polarographischen Bestimmung von Morphin wird nach K. Matsumoto[1] 1 ml einer $2 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-4} m wäßrigen Morphinlösung mit 1,5 ml n Salzsäure und 1,5 ml m Kaliumnitritlösung während 1 min bei Raumtemperatur nitrosiert. Wird dann die Nitrosoverbindung durch Zugabe von 1,5 ml 20%iger Kalilauge in das Morphin-2,3-chinon-2-monokaliumoxim übergeführt und diese Lösung am besten nach Zusatz von etwas Gelatine zwischen −0,4 und −1,3 V polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}23$), so kann aus der bei $E_{1/2}$ −1,13 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) auftretenden Stufe das Morphin quantitativ analysiert werden, da der Diffusionsstrom dieser Stufe der Konzentration streng linear proportional ist.

Die Gegenwart von Morphinestern, Dioxymorphin, Atropinsulfat und Skopolaminhydrobromid stört die Analyse nicht[2]. Pulverpräparate, Tabletten und andere Präparate, die Adsorbenzien wie Aluminiumsilicat oder Füllmassen enthalten, oder Injektionslösungen mit 0,3—0,5% Phenol können nach dieser Methode nicht analysiert werden[2]. In Opiumpräparaten kann Morphin nach Extraktion mit einem Gemisch von Isopropylalkohol und Chloroform nach dem gleichen Verfahren bestimmt werden, doch stören höhere Alkohole wie Glycerin oder Glykol[3]. K. Cruse.

Die Diamino-cychlohexan-N, N, N', N'-tetraessigsäure (Komplexon IV) bildet mit vielen Metallen beständige Komplexe. R. Přibil, Z. Roubal und E. Svátek[4] studierten die Halbwellenpotentiale von 18 Metallen in An- und Abwesenheit des Komplexons IV. Gearbeitet wurde in Pufferlösungen von p_H 2,7, 4,6 und 9,5. Komplexon IV bewirkt, daß manche Metalle überhaupt nicht mehr zu erfassen sind (in der Tabelle mit *, ** bezeichnet), andere können nur in stark saurer Lösung polarographiert werden, bei einigen ändert sich nur die Lage des Halbwellenpotentials. Diese Unterschiede ermöglichen die Durchführung bisher unbekannter polarographischer Bestimmungen ohne vorhergehende Trennung. Die Ergebnisse im einzelnen zeigt Tab. 1.

Tabelle 1.

Ion	PH 2,7		PH 4,6		PH 9,5	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ + KIV	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ + KIV	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ + KIV
Pb^{II}	−0,38	−0,85	−0,43	*	—	*
Cu^{II}	+0,02	−0,16	−0,02	−0,40	−0,29 −0,54	−0,62
Bi^{III}	±0,00	−0,47	−0,14	−0,66	—	−0,70
Cd^{II}	−0,60	−1,04	−0,61	*	—	*
Tl^{I}	−0,42	−0,42	−0,42	−0,42	−0,42	−0,46
As^{III}	−0,80	−0,80	**	−1,13	−1,71	−1,71
Sb^{III}	−0,19	−0,61	−0,38	−0,85	—	−0,85
Sn^{II}	−0,02 −0,3	−0,14 **	−0,17 −0,50	−0,17 *	— —	** *

* Welle verschwindet. ** Nicht reproduzierbare Stufen.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1393 (1952) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Gifu Public Health Lab., Yatsuume-machi, Gifu (Japan).

[2] Matsumoto, K.: J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1396 (1952).

[3] Matsumoto, K.: J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1398 (1952).

[4] Chem. Listy **46**, 396 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag und Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Ion	pH 2,7		pH 4,6		pH 9,5	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ +KIV	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ +KIV	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ +KIV
Mo^{VI}	—0,44	—0,50	—0,60	—0,60	—	—
Zn^{II}	—1,01	*	—1,03	*	—1,14	*
Ni^{II}	—0,96	*	—1,09	*	—0,91	*
Co^{II}	—1,12	*	—1,14	*	—1,10	*
Mn^{II}	—	—	—1,50	*	—1,58	*
Fe^{III}	—	—0,11	—	—0,11	—	—0,11
Cr^{III}			—0,89 —1,51	1,20 *		1,25
W^{VI}	—	—	—	—	—	—
Ti^{IV}	—0,65 —0,97	—0,12	—	—	—	—
U^{VI}	—0,15 —0,69 —1,02	—0,16	—0,32	—0,34	—	—

* Welle verschwindet. H. KURTENACKER.

Amperometrische Titrationen. In Verbesserung eines früher angegebenen Verfahrens[1] benutzen M. ISHIBASHI und T. FUJINAGA[2] an Stelle einer Kalomelbezugselektrode eine Quecksilberjodidelektrode[3], eine gesättigte Sulfidelektrode oder eine Zinkamalgamelektrode, die bei kurzgeschlossenem Stromkreis, also ohne vorgelegte Spannung, hinreichend hohe negative Potentiale haben, so daß nicht nur Kupfer-Ionen, sondern auch Blei- und andere schwieriger reduzierbare Ionen reduziert werden. Nach diesem Verfahren lassen sich z. B. *Kupfer und Zink* gut titrieren, wenn nach Zugabe eines *Oxinüberschusses* mit Standard-Kupfersulfatlösung zurücktitriert wird. Bei der *Titration von Magnesium* erhält man bessere Resultate, wenn das Magnesiumoxinat mit Säure zersetzt und das freie Oxin in Acetatpufferlösung mit Kupfersulfat titriert wird.

Kupfer kann neben kleinen Zink- und Nickelmengen mit *α-Benzoinoxim* in gleicher Weise wie Kupfer mit Oxin amperometriert werden, wenn die Ammoniakkonzentration unter 0,03 n gehalten wird. Natürlich können auch Salicylaldoxim, Chinaldinsäure und andere organische Metallfällungsreagenzien „cuprimetrisch" titriert werden.

Die Quecksilberjodidelektrode läßt sich zur *Bleibestimmung* nach diesem Verfahren nicht verwenden. Die Quecksilbersulfat- und noch besser die Zinkamalgamelektrode aber sind für Blei-, Sulfat-, Chromat- und Oxalattitrationen nach dieser „Kurzschluß"-Methode sehr gut geeignet.

---

[1] Bull. chem. Soc. Japan **23**, 25, 27 (1950).

[2] Sborník. I. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 115 (1951). Univ. Kyoto (Japan).

[3] KOLTHOFF, I. M., u. W. E. HARRIS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 314 (1948).

B. Sandberg[1] verwendet zur *amperometrischen Titration von Kalium* das bereits von I. M. Kolthoff und G. H. Bendix[2] und von A. Winkel und H. Maas[3] zu gravimetrischen Bestimmungen benutzte *Dipikrylamin* (Hexanitrodiphenylamin), und zwar das Natriumsalz[4] in 0,07 m Lösung. Wie die polarographische Analyse ($t_{(-1,3V)}$ 2,92 sec, m = 1,004 mg sec^{-1} bei 15° C) der Alkalisalze von Dipikrylamin zeigt, erhält man einen gut ausgeprägten und konstanten Diffusionsstrom zwischen —1,2 und —1,45 V nur dann, wenn in stark alkalischer Lösung (p_H = 11,8; 0,037 m prim. Natriumphosphat, 0,063 m Natronlauge und 0,009% Tylose) polarographiert wird, d. h. auch zur Amperometrie wird am besten die zu analysierende Kaliumlösung mit 10 ml o. a. Phosphatpufferlösung (oder mit Boratpufferlösung) versetzt, der Sauerstoff mit Stickstoff entfernt und dann luftfreie Dipikrylaminlösung aus der Mikrobürette zugegeben. Zwischen —1,3 und —1,4 V werden (nur zu den Zeitpunkten der Einzelmessung) an die Tropfelektrode angelegt. Die Aufnahme von Titrationspunkten in der Nähe des Äquivalenzpunkts ist nicht erforderlich, aber auch wegen der relativ großen Löslichkeit des gefällten Kaliumsalzes nicht ratsam. Die Interpolation zwischen weiter entfernt liegenden Titrationspunkten ist auch ausreichend. Liegt die Kaliumkonzentration unter 0,01 m, so steigt der Fehler der Bestimmung auf 16%. Im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,15 m ist die Titration bei nicht zu hoher ionaler Konzentration der Lösung quantitativ, der Fehler meist unter 1%. Ein 7—8facher Gehalt an Natrium stört nicht. Lithium stört noch weniger, Ammonium-Ionen müssen dagegen entfernt werden (Erhitzen mit Alkali oder Oxydation mit salpetriger Säure). Calcium stört auch als Phosphatniederschlag nicht, ebensowenig stören Eisen und Aluminium (auch als Hydroxyde), so lange sie nicht in mehr als 15facher Konzentration vorliegen. Mg, Zn und Mn werden mit 8-Oxychinolin entfernt, am besten durch Fällen in zwei Stufen in Acetatpufferlösung bei p_H 4,5 und 9,5. Anschließend wird abgedampft, Oxin wird vertrieben und in Phosphatpufferlösung aufgenommen. Nach dieser Vorschrift ist auch eine *Silicatanalyse* möglich.

G. Duyckaerts und T. Pitance[5] haben *arsenige Säure amperometrisch mit Kaliumbromatlösung* titriert und festgestellt, daß bereits nach dem vereinfachten Verfahren — Titration ohne Stromquelle an einer Wolfram- und einer Platinelektrode und Kurzschluß über ein 1000 Ohm-Mikroamperemeter (0,5 μAmp je Teilstrich) — bei kräftigem konstanten Rühren mit 0,02—0,002 n Bromatlösung sehr gute Ergebnisse erzielt werden: 20 ml einer 0,02 bzw. 0,002 n Lösung arseniger Säure in 30 ml Wasser und 15 ml 12 n Salzsäure werden auf ± 0,01 ml genau erfaßt.

Die in gleicher Weise ausgeführte *direkte Titration von 8-Oxychinolin mit Bromatlösung* leidet unter der langsamen Bromierung des Oxychinolins und führt zu größeren Fehlern. Fügt man aber einen Überschuß Bromat hinzu und titriert diesen mit arseniger Säure zurück, dann ist die Titration mit der gleichen großen Genauigkeit ausführbar. Sie hat gegenüber der früher beschriebenen amperometrischen Titration[6] allerdings nur Vorteile, wenn es sich um die Analyse sehr kleiner Gehalte handelt.

[1] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 227 (1951). Royal Inst. Technology, Stockholm (Schweden).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 94 (1939).

[3] Angew. Chem. **49**, 827 (1936): vgl. diese Z. **109**, 274 (1937).

[4] Hergestellt durch Lösen von Dipikrylamin in Natriumcarbonatlösung (10% Überschuß) in der Wärme und gegebenenfalls Filtration nach dem Abkühlen. Die Lösung kristallisiert über Monate hinaus nicht trotz Übersättigung, wenn keine Glasstopfen verwendet werden.

[5] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 51 (1951). Univ. Lüttich.

[6] Duyckaerts, G.: Bull. Soc. roy. Sci. Liège **4**, (**18**), 152 (1949); vgl. diese Z. **133**, 377 (1951).

Zur Titration von Zink mit Ferrocyanid an zwei Platindrähten (0,5 × 50 mm) wird eine Spannung von 100 mV angelegt. Das Mikroamperemeter liegt in Reihe, d. h. die Titration erfolgt am besten nach der „Dead-stop-"Methode von C. W. Foulk und A. T. Bawden[1]. Sie ist stark p_H-empfindlich. 50 ml der Zinkchloridlösung werden daher mit 50 ml Essigsäure versetzt und es wird so lange 2 n Ammoniaklösung zugefügt bis Methylrot umschlägt (p_H 3—4). Nach Zugabe eines Überschusses Standard-Kaliumferrocyanidlösung wird mit Standard-Zinklösung zurücktitriert bis das Amperemeter dauernd keinen Stromfluß mehr anzeigt.

Zur Analyse von Zinkblende werden die zweiwertigen Schwermetalle in üblicher Weise entfernt, bevor nach dem gleichen Verfahren titriert wird. Ein Gehalt von 55,6% Zn wurde auf ± 0,15% genau erfaßt.

A. L. Woodson, B. H. Johnson und S. R. Cooper[2] haben eingehend die *amperometrische Bestimmung kleiner Zinkmengen* mit *Kaliumferrocyanid* in schwefelsaurer Lösung, die bereits von M. Spalenka[3] sowie von L. Riccoboni und P. Goldschmied[4] beschrieben wurde, nachuntersucht und insbesondere auf die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit geprüft. Wird stets als Voraussetzung eingehalten, daß das Verhältnis der Menge an Zinklösung (etwa $7 \cdot 10^{-5}$ Mol Zinksulfat je Milliliter) zu der einer 0,1 n Kaliumchloridlösung als Grundlösung 1:15 beträgt, wird die Lösung sorgfältig von Luftsauerstoff befreit und auch nach jeder Zugabe von Ferrocyanidlösung ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol ml) 1 min mit Stickstoff durchspült und dann erst nach 2 min der Diffusionsstrom abgelesen, der sich an der Kette Hg in 0,1 n KCl-Heber--Hg-Tropfelektrode (t = 1,8 sec) bei —1,30 V einstellt, so erhält man in säurefreier Lösung gut reproduzierbar einen stets gekrümmten Abfall des Diffusionsstroms bis zum Äquivalenzpunkt, wo der Diffusionsstrom konstant wird. Ein Gehalt der Lösung an freier Säure ändert am Kurvenverlauf grundsätzlich nichts, verursacht aber eine stärkere Krümmung und erschwert damit eine lineare Extrapolation auf den Äquivalenzpunkt. Es wird daher nur ein geringer Säurezusatz von 1—2 ml 6 n Schwefelsäure je 30 ml Grundlösung empfohlen. Das Mittel von 18 Titrationen (1,94 ± 0,015 ml) bestätigt die Bildung von $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

Zur amperometrischen Bestimmung von Barbitursäurederivaten haben R. Kalvoda und J. Zýka[5] jeweils 0,05—0,2 g der in Alkohol oder Aceton gelösten Probe zwischen einer Quecksilbertropfelektrode und einer gesätt. Kalomelelektrode im über das Galvanometer kurzgeschlossenen Stromkreis, also bei 0 V, in 50 ml titriert und dazu folgende Lösungen verwendet: in 0,5 n Kalilauge mit 0,05 m Quecksilberperchloratlösung, in 0,5 n Kalilauge, die 10% Natriumacetatlösung enthielt, mit 0,05 m Quecksilbernitratlösung, in 0,5 n Kalilauge die 0,5 n Kaliumnitrat enthielt, mit 0,05 m Sublimatlösung.

Nach quantitativer Fällung der Barbiturate tritt der linear ansteigende Diffusionsstrom des überschüssigen Quecksilbers auf. Es wurden folgende Hypnotica analysiert: *Phenyläthyl-, Diäthyl-, Isopropylbromallyl-, Butyl-β-bromallyl-, Cyclohexenyläthyl-, Diallyl-, N-Methyläthylphenyl-barbitursäure, Natrium-Luminal, Natrium-Amytal*, ferner *Allional, Coffeminal und Bellergal*. Beimengungen wie Saccharose, Phenacetin, Pyramidon, Morphinhydrochlorid, Chininhydrochlorid, Coffein, Acetylsalicylsäure stören die Bestimmung nicht, es können also auch Tabletten, Ampullenlösungen und ähnliche Präparate analysiert werden.

[1] J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1198 (1952). Howard Universität, Washington, D. C. (USA).

[3] Coll. czechosl. chem. Commun. **11**, 146 (1939).

[4] Proc. XI. Int. Congr. Pure a. Applied Chem. (London) **1**, 199 (1947).

[5] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 735 (1951). Univ. Prag.

R. N. Adams, Ch. N. Reilley und N. H. Furman[1] haben die *Titration von Glucose mit Kaliumferricyanid* durch Anwendung des Verfahrens der „derivativen polarographischen Titration" verbessert, dessen Vorzüge bereits früher[2] hervorgehoben wurden und das sich besonders gut zu Titrationen bei erhöhter Temperatur wie im vorliegenden Fall eignet. — Zur Titration werden 10 ml 0,05 m Ferricyanidlösung, 10 ml m Natriumcarbonatlösung und 30 ml Wasser zum Sieden erhitzt als Vorlage benutzt, in welche 0,01 m Glucoselösung in 1—2 ml-Portionen so langsam zugefügt wird, daß die Lösung nach jeder Zugabe auch wieder zum Sieden kommt. In der Nähe des Äquivalenzpunkts erfolgt tropfenweise Zugabe in etwa 1 minutigen Intervallen. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn 1 Tr. der Glucoselösung 200—300 mV Spannungsanstieg hervorruft. — Zur Bestimmung kleinster Mengen (20 μg) wird 0,0001 m Glucoselösung zu 1,0 ml 0,0005 m Ferricyanidlösung, 1,0 ml m Sodalösung und 3,0 ml Wasser zugetropft. Auch hierbei wird der Endpunkt noch durch einen Spannungsanstieg von über 100 mV angezeigt. — Da das Reduktionsäquivalent mit der Ionenstärke, d. h. mit der Konzentration des Ferricyanids in der Vorlage steigt, wird zur genauen Titration eine Voranalyse und Einstellen der Glucoselösung auf eine der oben angegebenen Molaritäten empfohlen, so daß stets unter gleichen Bedingungen titriert und erforderlichenfalls mit einem Standard verglichen werden kann. — 20 μg Glucose in 5 ml werden auf $\pm$ 5% erfaßt.

K. Cruse.

Mit der potentiometrischen und polarimetrischen (amperometrischen) Bestimmung von Zink, Magnesium, Mangan, Cadmium und Phosphat beschäftigen sich V. Simon, J. Sekerka und J. Doležal in 2 Arbeiten[3]. Man fällt als Metallammoniumphosphat, löst den Niederschlag in einer Lösung von *Äthylendiamintetraessigsäure* (*Komplexon*) und bestimmt die in Lösung gegangene Ammoniakmenge durch Titration mit Chlorkalklösung in Gegenwart von Kaliumbromid. Aus diesem entsteht nach Umsetzung mit Hypochlorit Hypobromit, das in statu nascendi besonders wirksam mit Ammoniak reagiert. Die Metallkomplexonate werden nicht angegriffen, dagegen würde freies Komplexon Maßflüssigkeit verbrauchen. Um die hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, könnte man den vorhandenen Überschuß von Komplexon vor der Titration mit Kaliumdichromat zerstören oder an Eisen(III)-Ionen binden. Besser ist es, von vornherein nur einen sehr geringen Überschuß an Komplexon-Lösung anzuwenden, so daß bloß ein sehr kleiner Rest an Eisen(III)-Ionen zu binden ist. Bei der potentiometrischen Ammoniaktitration beobachtet man vor dem Endpunkt ein Absinken des Potentials und im Äquivalenzpunkt den Potentialsprung. Bei der amperometrischen Titration verwendet man die Tatsache, daß Hypochlorit mit der rotierenden Platinelektrode, die man wegen der Unreinheiten des Chlorkalks statt der tropfenden Quecksilberelektrode verwendet, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung einen beträchtlichen Diffusionsstrom ergibt. Man kommt ohne äußere elektromotorische Kraft aus. — *Arbeitsvorschrift. Potentiometrisches Verfahren.* In der zu untersuchenden Lösung (Volumen etwa 100 ml) wird in der üblichen Weise das Metallammoniumphosphat gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit der verdünnten Lösung des Fällungsmittels, dann nacheinander mit 20-, 60- und 100%igem Alkohol und löst schließlich in der Hitze durch tropfenweisen Zusatz der gerade notwendigen Menge von 0,1 n Komplexonlösung. Ein etwa vorhandener kleiner Komplexonüberschuß

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1200 (1952). Princeton Univ., Princeton, N. J. (USA).

[2] Ch. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman, Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952).

[3] Chem. Listy **46**, 613, 617 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag u. Forschungsinst. f. Materialpflege Uhřinèves.

wird durch Zusatz von 0,1 n $FeCl_3$-Lösung bis zur auftretenden Trübung entfernt. Nach Zusatz von 0,5 g Natriumhydrogencarbonat und 0,5 g Kaliumbromid wird potentiometrisch mit 0,1 n Calciumhypochloritlösung (aus Chlorkalk hergestellt) unter Verwendung eines blanken Platindrahtes als Indicatorelektrode und der gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode titriert. Auch die Zugabe von 0,1 n Calciumhypochloritlösung im Überschuß und Rücktitration mit 0,1 n Arsenitlösung ist möglich. — Bei der *amperometrischen Bestimmung* wird die wie oben behandelte Lösung des Metallammoniumphosphatniederschlages auf eine Konzentration von 5% an Natriumhydrogencarbonat gebracht und in Gegenwart von 0,5 g Kaliumbromid mit 0,1 n Calciumhypochloritlösung titriert. — Potentiometrisch kann man nach obiger Vorschrift die 1–50 mg Ammonium entsprechenden Mengen Metall oder Phosphat auf ± 0,2% genau bestimmen. Das Verfahren bewährte sich unter anderem bei der Zinkbestimmung in Phosphatierungsbädern, die neben Zink viele Anionen und Kationen enthalten, und bei der Mg-Bestimmung in technischen Produkten. — Mit dem in allen angeführten Fällen verwendbaren, außerdem schneller durchzuführenden, amperometrischen Verfahren lassen sich 1—100 mg Zink, 1–50 mg Magnesium, 5—100 mg Mangan oder 10–200 mg Cadmium mit einer Genauigkeit von ± 0,5% bestimmen. H. Kurtenacker.

Die Anwendungsmöglichkeiten von dreiwertigem Mangan als oxydimetrischem Reagens werden von R. Belcher und T. S. West[1] untersucht. Sie finden, daß von allen bisher untersuchten Mangan(III)-verbindungen praktisch nur der mit Pyrophosphat gebildete Komplex als Reagens verwendbar ist. Die Stabilität der Reagenslösung (6 Wochen) ist gewährleistet, wenn die Pyrophosphatkonzentration nicht unter 0,4 m und der p_H-Wert der Lösung 4–6 beträgt. Fluorid, Orthophosphat und Äthylendiamintetraessigsäure als komplexbildende Verbindungen sind ungeeignet. Das Reagens, dessen Redoxpotential 1,22 V bei 25° C beträgt, kann zur volumetrischen Bestimmung von Eisen(II), selbst in Gegenwart von 5 n Salzsäure, sowie Vanadium, Nitrit und Arsenit verwendet werden; für die Bestimmung von Oxalat und Peroxyd befriedigt die Methode nicht. – *Herstellung von Mangan(III)-Reagenslösung*: 30 g sirupöse Phosphorsäure und 10 g konz. Salpetersäure setzt man zu einer Lösung von 34,2 g $MnCl_2$ in 50 ml Wasser. Beim Eindampfen bis fast zur Trockne erhält man ein feinverteiltes graues Pulver. Nach Zusatz von 50 ml Wasser kühlt man ab, filtriert, wäscht gründlich mit Wasser, anschließend mit Aceton und Äther und trocknet bei 110° C. 9 g Mangan(III)-phosphat werden in 200 ml 2 m Pyrophosphatlösung gelöst, die Lösung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und ½ min gekocht. Die notwendige Menge 50%iger Schwefelsäure (etwa 40 ml) wird zugesetzt, um den p_H-Wert auf 4 zu bringen. Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung läßt man einige Minuten stehen, filtriert und verdünnt das Filtrat auf 1000 ml. Die Normalität der Lösung beträgt etwa 0,05 n. — *Titration von Eisen(II)*: Zu der zu titrierenden Lösung gibt man 15 bis 20 ml 50 vol%iger Phosphorsäure, einige Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Bariumdiphenylaminsulfonat und verdünnt auf 100 ml. Mit der Mangan(III)-Reagenslösung (gegen As_2O_3 gestellt) wird nun bis zum Erscheinen der violetten Oxydationsfarbe titriert. — *Titration von Vanadat:* Nach Zusatz von 15 bis 20 ml 50%iger Phosphorsäure, einem gemessenen Überschuß an Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und einigen Tropfen Bariumdiphenylaminsulfonatlösung wird auf 100 ml verdünnt und die unverbrauchte Menge an Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit Mangan(III)-pyrophosphatlösung zurücktitriert. — *Titration von Nitrit*: Eine vorgelegte Menge Mangan(III)-lösung wird mit 50%iger Phosphor-

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **6**, 322 (1952). Dep. Chem., Univ. Birmingham, England.

säure angesäuert und mit der zu untersuchenden Nitritlösung titriert. — *Titration von Arsenit*: Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 3 Tropfen 1%iger Osmiumsäure und 20—30 ml 50%iger Phosphorsäure, verdünnt auf 100 ml, gibt 4 bis 5 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert mit Mangan(III)-lösung.

H. Schmidt.

Eine Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung antiker Metallgegenstände beschreiben G. Ambrosino und P. Pindrus[1]. Eine gallische Münze aus der Zeit vor der röm. Besatzung wurde qualitativ in der Weise untersucht, daß man sie zunächst kurzzeitig (10 min) einer therm. Neutronenbestrahlung aussetzte, worauf anschließend mit einem dünnwandigen Zähler die Aktivität gemessen wurde, die dem 2,33-min ^{108}Ag zugeordnet werden konnte. Nach dem Abklingen des ^{108}Ag trat die 2,69-Tage-Periode des ^{198}Au auf. Auch unter günstigsten Bedingungen konnte die Periode von Cu nicht erhalten werden. Es wird geschlossen, daß die untersuchte Münze hauptsächlich aus Ag und Au mit $< 5\%$ Cu besteht.

Zur quantitativen Untersuchung von aus binären Legierungen hergestellten Gegenständen wird die Absorption für die 1,25 MeV-γ-Strahlung von 5,3 a-^{60}Co benutzt. Da diese Absorption in erster Linie durch den Compton-Effekt hervorgerufen wird, und infolgedessen von der Dichte der Hüllenelektronen abhängig ist, so verläuft sie in 1. Näherung linear mit dem Prozentgehalt der Komponenten. Die Verf. stellen an Hand von Ag-Au-Legierungen eine Eichkurve auf, in der der lineare Absorptionskoeffizient als Funktion der Gew.-% Au dargestellt ist. Die Messung der Absorptionskoeffizienten erfolgt in der Weise, daß die ^{60}Co-Quelle an das eine Ende eines Pb-Kanals von 8 mm Durchmesser, 6 cm Dicke und 30 cm Länge gebracht wird; die Probe wird an das andere Ende gebracht, mit einem 3 mm dicken Pb-Absorber bedeckt, hinter dem das Zählrohr aufgestellt ist, das zur Verminderung des Untergrunds mit 3 cm Pb abgeschirmt wird.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an einer Reihe untersuchter Münzen belegt. Die erhaltenen Werte für den Au-Gehalt stimmen angenähert mit den aus Dichtebestimmungen erhaltenen überein. Die gemessenen Absorptionskoeffizienten der reinen Metalle Al, Cu, Pb und Bi weichen im Durchschnitt um ungefähr 1% von den theoretisch berechneten Werten ab. F. Weigel.

Dead-stop-Endpunkt bei elektrometrischen Titrationen. Zur Vervollständigung der von K. G. Stone und H. G. Scholten[2] zitierten Literatur, verweist R. L. Pecsok[3] noch auf eine Reihe von Arbeiten, bei denen die gleichen Elektrodensysteme benutzt wurden und ähnliche Erklärungen für die Beobachtungen gefunden wurden.

Barbara Grüttner.

Ein einfaches Elektrophotometer, das sich auch zu nephelometrischen und fluorimetrischen Bestimmungen eignet, wird von S. Musha[4] beschrieben. Es enthält nur eine Küvette und eine Selenphotozelle. Als Anwendungsbeispiele werden die turbidimetrische Chlorbestimmung mit Silbernitrat, die photoelektrische Titration von Eisen(II)-salz mit Permanganat in Gegenwart von großen Mengen Eisen-(III)- und Chrom(III)-salz, sowie die Bestimmung von Chlorid mit Silber-Ion unter Verwendung von Fluorescein und Eosin als Fluorescenzindicatoren beschrieben.

H. Kurtenacker.

---

[1] Rev. Metallurgie **50**, 136 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 671 (1952); vgl. diese Z. **139**, 115 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 2010 (1952). Univ. of California, Los Angeles, Calif (USA).

[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **5**, 42 (1953). Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals. — Vgl. auch S. Musha, J. chem. Soc. Japan **71**, 538 (1950).

Ein Titrationsfluorimeter, das sich für objektive und für visuelle fluorimetrische Titrationen eignet und das mit einfachen Mitteln selbst hergestellt werden kann, beschreiben B. Večerek und O. Skovroňsky[1]. Das Instrument besteht aus einer Quecksilberdampflampe, einem Gefäß mit magnetischem Rührer für die Titration, ferner einem Farbfilter und einer Photozelle aus dem Langeschen Photocolorimeter. Durch die runden Wände des Gefäßes wird das Strahlenbündel auf die Photozelle gesammelt. H. Kurtenacker.

Einen Apparat zur visuellen colorimetrischen Bestimmung von Bor mit Chinalizarin beschreibt A. V. King[2]. Das Gerät ähnelt einem Duboscq-Colorimeter und gestattet, die unbekannte Probe mit Hilfe einer Trommel, in der 9 Standardproben stecken, gegen abgestufte Borgehalte zu vergleichen. Der Aufbau ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Arbeitsbühne trägt links eine Trommel, in deren Boden sich 9 Bohrungen (*H*) zur Aufnahme der Glasröhren für die Standards (*K*) befinden. Die Trommel ist oben und unten durch Glasplatten mit Gummimanschetten luftdicht verschlossen, um Feuchtigkeitszutritt zu den Standards zu verhindern. Zwischen den einzelnen Probenröhren befinden sich dünne Zwischenwände (*P*). Das ganze hat einen mattschwarzen Innenanstrich. Auf der rechten Seite wird in einem aufklappbaren Schutzrohr die unbekannte Probe (*X*) gehalten. Das optische System kann einem Duboscq-Colorimeter entnommen werden. Tageslicht wird vom Spiegel (M_0) durch *K* und *X* reflektiert. 2 Konvex-Feldlinsen (*O*) mit einer Brennweite von 3,5 cm sind so befestigt, daß die Oberfläche (*S*) der Lösungen in *K* und *X* im zweifachen Brennweitenabstand liegen. Darüber befindet sich das Prisma (*P*), welches durch das Okular (*I*) und Teleskop (*F*) die Oberflächen *K* und *X* als Halbkreise abbildet. Die Arbeitsmethode nach K. Berger und E. Troug[3] sieht 12 Standardproben vor, von denen jeweils 9 in der Vergleichstrommel stecken, mit der dann die unbekannte Probe verglichen werden kann. H. Pohl.

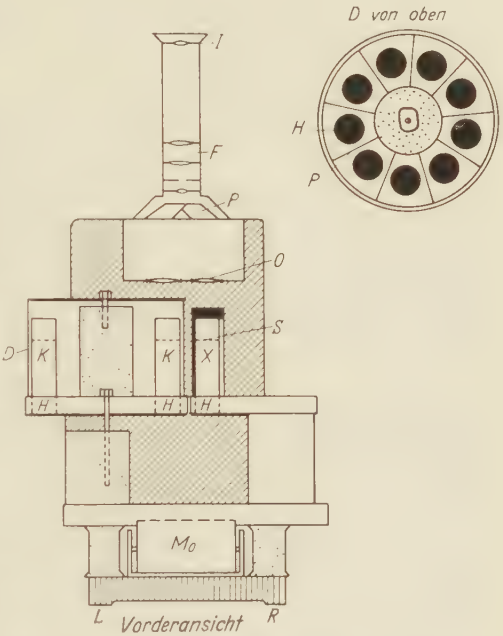


Abb. 1. Colorimeter zur Borbestimmung nach A. V. King.

[1] Chem. Listy **47**, 272 (1953) [Tschechisch], Univ. Prag.
[2] Chemist-Analyst **41**, 85 (1952). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 540 (1939).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Wasserstoff kann aus Gasen quantitativ durch Silbersalze absorbiert werden, wie P. Neven und A. van Tiggelen[1] beobachteten. Auf 40 g gekörntem Quarz erzeugt man Niederschläge aus den Lösungen von 30 g Silbernitrat und 13 g Dinatriumphosphat bzw. 17 g Borax. Die Niederschläge wäscht man einige Male mit Wasser und außerdem den Boratniederschlag, um Hydrolyse zu Silberoxyd zu vermeiden, mit einer gesättigten Lösung von Borsäure. Man trocknet bei 105° C und hierauf im Vakuum bei Raumtemperatur. Die Absorption von Wasserstoff erfolgt für Ag_3PO_4 bei 70—100° C, für $Ag_2B_4O_7$ bei 110—140° C rasch und praktisch quantitativ. Auf die Anwendbarkeit der Reaktionen in der Gasanalyse wird hingewiesen.

H. Zellner.

Ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Natrium gründet H. Flaschka[2] auf die *komplexometrische Titration* des im Natriumzinkuranyl-Niederschlag enthaltenen Zinks. Die Fällung erfolgt nach einer der in der Literatur angegebenen Vorschriften; als Waschflüssigkeit hat sich mit Tripelsalz gesättigter Eisessig nach dem Vorschlag von H. Kathen und K. Lang[3] bewährt. Zur Titration spült man den Niederschlag mit 5—10 ml Wasser aus dem Filter und dem Fällungsgefäß in ein 50 ml-Kölbchen. Nach Zugabe einer Spatelspitze Ammoniumcarbonat und 0,5 ml 3 n Ammoniaklösung gibt man solange Indicator (Eriochromschwarz T mit NaCl im Verhältnis 1:500 innigst verrieben) zu, bis eine deutliche Rotfärbung erzielt ist. Anschließend titriert man mit 0,01 m bzw. 0,001 m KomplexonIII-Lösung bis zum Umschlag nach Blau. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 230 μg Natrium. Bei sämtlichen Arbeiten ist Wofatitwasser zu verwenden. — Beleganalysen für den Bereich von 20—250 μg Natrium zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der nach dieser Methode erhaltenen Werte mit den berechneten.

H. Schmidt.

Zur Mikrobestimmung von Kalium in Mengen unter 1 mg eignet sich nach A. Okáč und T. Těthal[4] am besten das Chloroplatinatverfahren von P. L. Kirk und Mitarb.[5] Bei der Durchführung ist sehr sorgfältig darauf zu achten, daß der gefällte K_2PtCl_6-Niederschlag von reduzierend wirkenden Stoffen ferngehalten wird. Die Methode gibt bei Beachtung der Arbeitsvorschrift auf etwa $\pm$ 2% genaue Resultate in Gegenwart der bis zu 50fachen Menge Natrium, der 100fachen Menge Calcium, der 5 bis 10-fachen Menge Magnesium. Unter Anwendung eines Überschusses an Fällungsmittel kann die K-Bestimmung auch neben der 100fachen Menge Natrium ausgeführt werden. — Als *Reagenslösung* muß eine frisch hergestellte Lösung verwendet werden, da alte Lösungen Unreinigkeiten enthalten, die Fehler verursachen. Aus rückgewonnenem Platin stellt man das Reagens durch Lösen in Königswasser, wiederholtes Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, Filtrieren und Verdünnen auf die Konzentration 1 g/ml Platin her. Zum Gebrauch verdünnt man mit redestilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 200. Die *Waschflüssigkeiten* werden erhalten, indem man gepulvertes K_2PtCl_6 12—24 Std mit 80%igem Alkohol(I) bzw. mit 20%iger Ammoniumchloridlösung(II) in Berührung läßt. Die erste Waschlösung darf nicht älter sein als

[1] Bull. Soc. chim. Belgique **61**, 328 (1952). Univ. Löwen.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 391 (1952). Entwickl.-Lab., Fa. Zankl Söhne, Graz-Gösting.

[3] Biochem. Z. **318**, 425 (1948).

[4] Chem. Listy **46**, 610 (1952) [Tschechisch], Univ. Brünn.

[5] Bullock, B., und P. L. Kirk: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 178 (1935); B. Cunningham, P. L. Kirk und S. C. Brooks: J. biol. Chemistry **139**, 21 (1941); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936).

3 Tage. *Bestimmung.* Zu 1 ml Lösung (mit 0,3—0,8 mg KCl) fügt man im Porzellantiegel 1 ml Reagenslösung (mit 5 mg Pt) und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß in der Nähe nicht Alkohol verdampft oder eine andere Probe mit Magnesium reduziert wird. Der Rückstand wird unter Verwendung von Filterstäbchen nacheinander einige Male mit je 1 ml Waschflüssigkeit I, je 1 ml Waschflüssigkeit II, zum Schluß wieder mit I gewaschen. Dann löst man den Niederschlag im Tiegel in 2 ml heißem Wasser, fügt etwas Magnesiumpulver zu, bedeckt bis zur beendeten Gasentwicklung mit einem Uhrglas und verdampft dann zur Trockne. Dem erkalteten Rückstand werden genau 3 ml Wasser zugefügt, dann filtriert man, versetzt 2 ml des Filtrates mit 1 ml n Schwefelsäure und 2 ml reinem Aceton und titriert mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch unter Verwendung einer Indicatorelektrode aus Silber und einer Quecksilber(I)-sulfatelektrode als Vergleichselektrode. Die Potentiale stellen sich zunächst rasch ein, gegen Ende der Titration wartet man vor jedem neuen Zusatz 3—5 min.

H. Kurtenacker.

Eine neue Nachweismethode für Silber unter Anwendung von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) entwickeln R. Přibil, J. Doležal und V. Šimon[1]. Der Nachweis beruht auf der Reduktion des Silber-Ions zu metallischem Silber mit Hilfe von Eisen(III)-komplexonat:

$$Ag^+ + Fe\,Y^{--} = Ag + Fe\,Y^- \qquad (Y = \text{Komplexonrest}).$$

Arbeitsvorschrift: Auf einer Tüpfelplatte mischt man 1—2 Tropfen Komplexon-III-Lösung (37,6 g Liter) mit 1—2 Tropfen gesättigter Natriumacetatlösung. Nach Zusatz eines Tropfens der zu untersuchenden Lösung und eines Tropfens Eisen(II)-sulfatlösung (27,8 g Liter 0,1 n Schwefelsäure) tritt ein grauer bis schwarzer Niederschlag von metallischem Silber auf. Die Empfindlichkeit beträgt 3 [A] 0,03 Ag. Auf Filtrierpapier kann der Nachweis ähnlich (mit der Empfindlichkeit 0,3 [B] 0,05 Ag) durchgeführt werden. Störend wirken Quecksilber, Gold, Platin, Palladium, selenige Säure, Jodid und Chromat. H. Kurtenacker.

Das colorimetrische Verfahren der Silberbestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin wurde von G. C. B. Cave und D. N. Hume[2] angewendet, um die Löslichkeit von Silberthiocyanat in KNO_3-Lösungen festzustellen. Die Verf. führten genaue Versuche aus über den Einfluß des Säuregehaltes, der Reagensmenge, der Temperatur, des Lichtes, des Chlorid- und Thiocyanatgehaltes und anderer Faktoren. Unter den optimalen Bedingungen, die in der folgenden Arbeitsvorschrift berücksichtigt sind, können Silberkonzentrationen von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} m auf etwa 1—2% genau erfaßt werden. Die optischen Messungen erfolgten im Beckman-Spektrophotometer in 10 cm-Corex- oder Quarzküvetten bei 740 mμ. *Ausführung.* Die Probelösung (mit etwa 2—20 μg Ag) wird in einem Quarzbecher in bezug auf die vorhandenen inerten Salze auf definierte Konzentrationen gebracht, z. B. für KNO_3 auf 0,05 m, für KSCN auf 0,0025 m. Wenn notwendig ergänzt man das Flüssigkeitsvolumen auf 25 ± 5 ml, verdampft nach Zugabe von 5,0 ± 0,2 ml 8 n Salpetersäure in einem Guß auf einer Heizplatte zur Trockne und erhitzt 30 min weiter, bis die letzten HNO_3-Reste vertrieben sind. Hierauf löst man mit 24 ± 1 ml Wasser unter Erwärmen, kühlt auf eine bestimmte Temperatur, z. B. 25° C, die weiter beizuhalten ist, neutralisiert mit 0,2 m Kalilauge gegen Phenolphthalein und versetzt mit 10,00 ml Pufferlösung (90,0 g $KHSO_4$ + 200,0 g K_2SO_4 im Liter). Von diesem Zeitpunkt an vermeidet man starke Belichtung der Lösung. Man versetzt mit 3 ± 0,2 g Rohrzucker und dann gleichmäßig

[1] Chem. Listy **47**, 88 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1503 (1952). Lab. Nuclear Sci. and Engng., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

tropfenweise nacheinander mit 3,00 ± 0,02 ml Aceton und (aus einer Mikrobürette) mit 2,000 ± 0,002 ml Reagenslösung (diese ist eine Lösung von 0,0450 g p-Dymethylaminobenzylidenrhodanin in 400 ml absolutem Alkohol von 50° C, die nach Stehen über Nacht und Filtrieren mit absolutem Alkohol auf 500 ml ergänzt und dann im Dunkeln aufbewahrt wird). Man verdünnt in 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke, mischt durch mehrmaliges, gleichmäßiges, nicht heftiges Umschütteln und photometriert nach 60 ± 15 min langem Stehen im Dunkeln bei 470 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe mit den Reagenzien. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Silbertestlösung (1,5–20 μg 25 ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl.

Die Dithizonate von Silber, Blei, Zink und Kupfer wurden von J.-Ch. Parriaud und P. Archinard[1] aus den Chloroformlösungen durch Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreiem reinem Zustand hergestellt und dann in Bezug auf ihr Verhalten beim Erhitzen auf der Thermowaage von Chevenard untersucht. Aus dem Verlauf der Pyrolysekurven ergibt sich, daß Silberdithizonat bis 120° C praktisch konstantes Gewicht besitzt, bei weiterem Erhitzen tritt bei 186° C plötzlich Gewichtsabnahme ein, später bildet sich Ag_2SO_4, nach dessen Zersetzung bei über 950° C reines metallisches Silber hinterbleibt. Das Bleidithizonat bleibt bis 80° C unzersetzt, plötzliche Zersetzung tritt bei 215° C ein, über 1020° C hinterbleibt PbO. Für Zinkdithizonat und Kupferdithizonat gelten die Zahlen: unzersetzt bis 120° C bzw. 75° C, plötzliche Zersetzung bei 225° C bzw. 150° C, vollständige Umwandlung in die Oxyde über 610° C bzw. 717° C. — Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Metalle in Form der Dithizonate soll man nicht über 80° C erhitzen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich besonders das Bleisalz explosiv. W. Gottwald.

Beryllium. *Zur gravimetrischen Schnellbestimmung im Beryll* empfehlen J. Huré, M. Kremer und F. le Berquier[2] eine Abänderung der Arbeitsweise von R. Přibil und J. Kucharský[3]. Das Beryllium wird nicht als Hydroxyd, sondern als Berylliumammoniumphosphat in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (Komplexon) gefällt und nach dem Glühen als $Be_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht. Vorzüge der neuen Arbeitsweise sind, daß der kristalline Phosphatniederschlag im Gegensatz zum Berylliumhydroxyd nicht zur Adsorption von Lösungsbestandteilen neigt, daß der Umrechnungsfaktor bei Phosphat wesentlich günstiger ist als bei BeO und schließlich, daß die Notwendigkeit entfällt, im Untersuchungsmaterial vorhandenes Phosphat-Ion vor der Berylliumbestimmung zu entfernen. — *Ausführung.* Zu 10 ml der zu untersuchenden Chloridlösung gibt man 5 ml einer 20%igen Lösung von primärem Ammoniumphosphat und 5 ml einer Lösung von KomplexonII (30 g KomplexonII werden mit etwas H_2O angerührt, mit konz. Ammoniak auf p_H 5 gebracht und mit H_2O auf 200 ml verdünnt). Nachdem man mit 4 n NH_3 auf p_H 2 und dann mit einer 15%igen Ammoniumacetatlösung auf p_H 5,0–5,5 eingestellt hat, verdünnt man auf 100 ml, kocht 2 min und läßt anschließend ½ Std auf dem Wasserbad stehen. Nach Filtration durch ein dichtes Papierfilter wird 2—3mal mit Waschflüssigkeit gewaschen (5%ige wäßrige Lösung von Essigsäure-Ammoniumacetatpuffer, welche auf p_H 5,0–5,5 eingestellt ist). Der Niederschlag wird im gleichen

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 634 (1952). Fac. Cathol. des Sci. Lyon (Frankreich).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 37 (1952). Commissar. à l'Énergie Atomique, Fontenay-aux-Roses (Frankreich).

[3] Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **15**, 3, 132 (1950); vgl. diese Z. **134**, 211 (1951/52).

Becherglas in wenig warmer 6 n Salzsäure gelöst und zum zweitenmal ebenso gefällt, wobei aber nur 1 ml Phosphatlösung hinzugesetzt wird. Besonders ist darauf zu achten, daß bei beiden Fällungen der Niederschlag vor der Filtration kristallin ist. Mit Waschflüssigkeit wird bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und dann im Quarztiegel bei 900—1000° C zu $Be_2P_2O_7$ verglüht. Al, Fe, Ca, die in der untersuchten Lösung etwa vorhanden waren, sind im Niederschlag spektroskopisch nicht nachweisbar. Die mitgeteilten Analysenbelege zeigen Abweichungen von —0,05 bis +0,11 mg Be bei einem Be-Gehalt von 12,50 mg. — *Zur Analyse von Beryll* wird die feingepulverte Einwaage von 0,5 g mit 5 g Na_2O_2 im Nickeltiegel $^3/_4$ Std auf 550—580° C erhitzt. Die Schmelze wird mit etwas H_2O aufgenommen und im Becherglas mit 1 n Salzsäure angesäuert. Nachdem man einige Minuten gekocht hat, gibt man 15 ml konz. Perchlorsäure zu, dampft zur Trockne ein, nimmt mit 10 ml 6 n Salzsäure wieder auf, erhitzt zum Sieden und verdünnt mit 30 ml H_2O. Nach Filtration vom Ungelösten und Waschen mit 2%iger Salzsäure wird der Rückstand im Pt-Tiegel geglüht und dann mit 2 ml n Schwefelsäure und 5 ml konz. Flußsäure zur Trockne eingedampft. Ein dabei bleibender Rückstand muß sich in 5 ml 4 n Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen lösen, andernfalls muß er nach abermaligem Eindampfen mit Pyrosulfat aufgeschlossen werden. Man vereinigt die Lösungen, engt auf 100 ml ein, fällt nach Zusatz von 10 ml Komplexonlösung mit 5 ml $NH_3H_2PO_4$-Lösung und verfährt weiter wie beschrieben. Für die zweite Fällung werden nur 5 ml Komplexonlösung und 1 ml Phosphat verwendet. Beispiele zeigen, verglichen mit gravimetrischen und colorimetrischen Methoden, relative Abweichungen von etwa 2%. G. Denk.

Die colorimetrische Halbmikrobestimmung von Beryllium in Kupferlegierungen gründen H. Gotô und Y. Kakita[1] auf die Farbreaktion mit dem Aluminiumreagens *Aluminon* (*Aurintricarbonsäure*). Das Absorptionsmaximum der roten Verbindung liegt im Durchlassigkeitsbereich des Grünfilters S 53 Bei p_H 6,2—6,6 besteht lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion und Berylliummenge, wenn 3 bis 20 μg Be je 20 ml Lösung zugegen sind. An Stelle der Farbmessung im Photometer kann auch der visuelle Farbvergleich mit haltbaren Standardlösungen angewendet werden, die man aus sauren Eisen(III)-ammoniumsulfatlösungen durch Zugabe von Methylrot in den notwendigen Abstufungen herstellt. — Vor der Berylliumbestimmung muß eine Trennung von anwesenden Metallen, besonders von größeren Mengen Kupfer erfolgen. Die Verf. verwenden dazu die von A. Jílek und J. Kota[2] empfohlene Berylliumfällung mit Guanidincarbonat. Bis zu 2 mg Aluminium werden dabei mitgefällt. Diese Al-Menge beeinträchtigt aber die Berylliumbestimmung nicht. Der von Jílek und Kota empfohlene Formaldehydzusatz unterbleibt. Bei Bestimmung von größeren Be-Mengen (0,6 -1,1 mg Be) können Cu-Mengen bis zu 60 bzw. 160 mg zugegen sein, ohne zu stören. Bei kleineren Be-Mengen (0,3—0,4 mg Be) wirken schon Cu-Mengen über 10 mg störend. Zinn wird als Zinnsäure abgeschieden. Kleine Mengen davon adsorbieren Beryllium nicht merklich, stören also nicht. Bis zu 0,1 g Sulfat, Chlorid oder Nitrat wirken nicht störend. — *Berylliumbestimmung in Kupferlegierungen.* (Der Berylliumgehalt muß über 1% betragen.) Man löst 0,02—0,05 g Probe unter Erwärmen in 3 ml 6 n Salzsäure, 3 ml 6 n Salpetersäure und 4 ml Wasser, verdampft zur Trockne, fügt 2 ml Wasser hinzu und verdampft wieder zur Trockne. Man nimmt in 10 ml Wasser auf und kocht zur vollständigen Abscheidung von Zinn. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ml 3%iger Ammoniumtartratlösung, neutralisiert mit verdünnter

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A. 5, 163 (1953). Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals.

[2] Diese Z. 87, 422 (1932).

Natronlauge gegen Methylrot, fügt 1 g Guanidincarbonat hinzu, rührt um und läßt dann über Nacht stehen. Der hierauf abfiltrierte Niederschlag wird mit 100 ml einer Waschflüssigkeit gewaschen, die aus einem Gemisch von 300 ml 4%iger Guanidincarbonatlösung und 100 ml 3%iger Ammoniumtartratlösung besteht. Man löst vom Filter mit 10—40 ml 0,2 n Salzsäure, wäscht mit Wasser und bringt das Filtrat auf 100 ml. Ein passendes Volumen dieser Lösung (5 ml oder weniger) versetzt man mit 4 ml 20%iger Natriumacetatlösung und 4 ml 0,05%iger Aluminonlösung, verdünnt auf 20 ml (der p_H-Wert der Lösung soll 6,4 sein) und photometriert nach 30 bis 50 min mit Filter S 53 oder vergleicht die Farbe visuell mit den erwähnten Eisen-Methylrotlösungen. Blindproben sind gleichzeitig auszuführen. – Beryllium ist unter diesen Umständen mit einem Fehler von bis zu 5% bestimmbar. H. Kurtenacker.

C. L. Luke und Mary E. Campbell[1] benutzen *zur photometrischen Bestimmung von Beryllium* ebenfalls die Messung der Lichtabsorption des Lacks, den Berylliumsalze mit *Aluminon* geben. Die Intensität der Lackfarbe ist jedoch nicht beständig, sondern nimmt allmählich zu, ohne daß indessen selbst nach 1 Std ein Maximum erreicht wird. Deswegen muß nach einer genau einzuhaltenden Zeit photometriert werden. Störende Fremdmetalle können durch koordinative Bindung an *Komplexon* unwirksam gemacht werden. Praktisch dient die Methode zur *Berylliumbestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen*. Ein geeignetes Reagens bereitet man nach C. L. Luke und K. C. Braun[2]. Zur Herstellung der Komplexonlösung löst man 2,5 g Äthylendiamintetraessigsäure in 30 ml Wasser, fügt 1 Tropfen 0,05%iger alkoholischer Methylrotlösung zu, neutralisiert mit (1 : 1) Ammoniak, erwärmt bis der Salzrest gelöst ist, kühlt ab und verdünnt auf 100 ml. Zur Analyse bringt man 0,2 g Legierung in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas, fügt 5 ml Salzsäure und 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, bedeckt, kühlt wenn nötig zur Mäßigung der Reaktion, dampft nach völligem Lösen auf 2 ml ein, verdünnt im Meßkolben auf 500 ml, pipettiert 5 ml dieser Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt hierin auf 75 ml, fügt 2 ml Komplexonlösung und 15 ml Reagenslösung zu und füllt sofort zur Marke auf. 30 ml hiervon pipettiert man in die Küvette eines Photometers und mißt nach genau 20 min die Lichtabsorption bei 515 mμ gegen reines Wasser. Zur Eichung benutzt man eine Stammlösung von Berylliumsulfat in verdünnter Salzsäure, die 0,01 mg Be je Milliliter enthält. Die Stammlösung wird durch Verdünnen einer 100fach konzentrierteren bereitet, deren Be-Gehalt gravimetrisch ermittelt wurde. Beleganalysen synthetischer Mischungen zeigen bei einem Be-Gehalt von 3—7 mg relative Fehler bis etwas über 3%. Den Proben waren je 5 mg Al, Fe, Co, Ni, Zn oder je 2,5 mg Zr, Ti oder Mn beigemengt. Es können bis 10 mg Kupfer toleriert werden. R. Lang.

Für die fluorimetrische Bestimmung von Berylliumspuren mit Morin in biologischem Material arbeiteten H. A. Laitinen und Pekka Kivalo[3] zwei Verfahren aus, von denen das erste eine Vereinfachung der Arbeitsweise von F. W. Klemperer und A. P. Martin[4] darstellt, während das zweite die Methode von T. Y. Toribara und P. S. Chen jr.[5] weiterentwickelt. In beiden Fällen wird das in biologischem Material oft reichlich vorhandene Phosphat vor der Berylliumbestimmung als Wismutphosphat abgeschieden und entfernt. Der $BiPO_4$-Niederschlag ist frei von mitgefällten Berylliumspuren. Im Filtrat wird das überschüssige Wismut mit H_2S

[1] Analyt. Chemistry. **24**, 1056 (1952). Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1120 (1952); vgl. diese Z. **140**, 307 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1467 (1952). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **22**, 828 (1950); vgl. diese Z. **135**, 313 (1952).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 539 (1952); vgl. diese Z. **139**, 319 (1953).

gefällt und abfiltriert. Bei der ersten Methode erfolgt dann die Berylliumfällung mit Eisen(III)-hydroxyd als Kollektor bei p_H 6—6,3. Nach Auflösen des Niederschlages wird das Eisen durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode abgetrennt. Bei der zweiten Methode elektrolysiert man unmittelbar im Anschluß an die Wismutfällung und schüttelt dann das Beryllium als Berylliumacetylacetonat mit Benzol aus. Die Endbestimmung erfolgt in beiden Fällen mit sorgfältig gereinigtem Morin. Auf dem Wege der Eisenfällung werden von 0,1 μg zugegebenem Beryllium im Durchschnitt etwa 92% gefunden, während nach der Extraktionsmethode etwa 97% wiedergefunden werden. Das Extraktionsverfahren ist außerdem einfacher auszuführen als das Kollektorverfahren, es soll deshalb allein beschrieben werden. *Ausführung.* Man verdampft 0,1—1 g Asche von biologischem Material 2mal mit je 10 ml konz. Salpetersäure fast zur Trockne und neutralisiert den Säurerest mit 1,5 n Sodalösung. Nach Zusatz von 1,6 ml konz. Salpetersäure verdünnt man auf 50 ml, erhitzt die nun 0,5 n salpetersaure Lösung fast bis zum Kochen, versetzt tropfenweise mit 0,1 m Wismutnitratlösung (in 0,5 n HNO_3), bis kein Niederschlag mehr entsteht und fügt noch 1—2 ml im Überschuß zu. Zur Fällung von 50 mg Phosphat sind 6,5 ml 0,1 m Wismutlösung nötig. Man filtriert den $BiPO_4$-Niederschlag in einen Glasfiltertiegel, wäscht 2mal mit 5 ml-Portionen heißer 0,3 n Salpetersäure, sättigt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und filtriert das Wismutsulfid ebenfalls in einen Glasfiltertiegel. Das Filtrat wird mit 1 ml konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt. Calciumsulfat wird über einen Glasfiltertiegel abgesaugt. Das etwa 6—9 ml betragende Filtrat elektrolysiert man an der Hg-Kathode mit 0,3 Amp bei 6—8 V, fügt nach 10—15 min 2 ml n Natronlauge zu, elektrolysiert weiter 40 min und zieht dann den Elektrolyt unter Stromfluß ab. Das Lösungsvolumen soll jetzt etwa 30 bis 35 ml betragen. Man bringt nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig mit konz. Ammoniak auf p_H 4—5, fügt 4 ml dest. Acetylaceton zu, rührt 5 min und schüttelt dann 15 min mit 20 ml Benzol aus. Vor Entfernung der wäßrigen Phase bringt man den p_H-Wert, wenn nötig, wieder auf 4—5 und wiederholt die Behandlung mit Acetylaceton und Benzol. Der Scheidetrichter wird ohne zu schütteln mit 20 ml Wasser nachgewaschen, das Wasser wird entfernt. Der Extrakt wird mit 15 ml 5 n Salzsäure geschüttelt, die salzsaure Lösung wird im Platintiegel eingedampft und der organische Rückstand vorsichtig verascht. Nach Aufnehmen mit konz. Salzsäure neutralisiert man mit n Natronlauge gegen p_H-Papier und setzt soviel Natriumchlorid zu, daß seine Konzentration 1,5 molar wird. Nun gibt man im 20 ml-Meßkolben 2 ml frisch bereitete Stannitlösung (1%ige $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung in 0,5 n Natronlauge), 0,1 ml 34%ige Lösung des Tetranatriumsalzes von Äthylendiamintetraessigsäure (zur Bindung von Calcium) und 0,5 ml 0,02%ige alkoholische Morinlösung zu, füllt mit bidest. Wasser zur Marke auf und mißt die Fluorescenz in einem Fluorimeter bei UV-Filter 365 und Fluorescenzfilter 525 mμ. Eine Blindprobe wird gleichzeitig durchgeführt. Die Auswertung erfolgt an Hand einer mit Standardberylliumlösung (0,1 μg Be 20 ml) angefertigten Eichkurve. *Reinigung des Morins* nach A. G. Perkin und L. Pate[1]: Man extrahiert 20 g techn. Morin 5 Std im Soxhlet mit absolutem Alkohol, verdünnt den Extrakt mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert das abgeschiedene Morin ab. Dieses wird wieder in absol. Alkohol gelöst und nochmals ausgefällt. Das abfiltrierte Morin wird dann in 30 ml heißer 90%iger Essigsäure gelöst, mit 20 ml konz. Bromwasserstoffsäure als HBr-Verbindung gefällt, abfiltriert und mit wenig 90%iger Essigsäure gewaschen. Man zersetzt die HBr-Verbindung durch Kochen mit Wasser, filtriert das Morin ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 120° C. Die Ausbeute beträgt etwa 0,5 g eines gelben Pulvers mit Fp. 290° C. Das Reagens enthält 20 mg gereinigtes Morin in 100 ml 95%igem Äthylalkohol. H. Pohl.

[1] J. chem. Soc. (London) **67**, 649 (1895).

Ein Verfahren zur Bestimmung von Calcium und Strontium nebeneinander durch Leitfähigkeitsmessung wird von G. O. Assarsson und Aino Balder[1] beschrieben. Zunächst werden beide Metalle gemeinsam als Carbonate gefällt, mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser und mit Alkohol gewaschen, bei 550° C getrocknet und genau gewogen. Die Carbonate werden dann mit Salzsäure in einer Platinschale in Chloride übergeführt, freie Säure wird durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser völlig entfernt, zuletzt werden die Chloride noch auf 120° C erhitzt. — Zur Leitfähigkeitsmessung wird mit so viel Wasser aufgenommen, daß 1 g Carbonat genau 500 g Chloridlösung ergibt. Da die Leitfähigkeit der Lösung sich additiv aus den Mischungsanteilen zusammensetzt, wenn nur die Gesamtkonzentration konstant gehalten wird, ist an Hand einer Eichkurve für die gewählte Gesamtkonzentration die Analyse mit einem Maximalfehler von nur 0,2% des Carbonatgewichtes möglich.

Gemessen wird mit einer Zelle, in der 1 cm² große Platinelektroden im Abstand von 3 cm angebracht sind und die auf 25 ± 0,02° C konstant gehalten wird. In kleineren Zellen kann von kleineren Carbonatmengen ausgegangen werden, ohne daß die Genauigkeit der Bestimmung merklich verringert wird. K. Cruse.

Über die colorimetrische Bestimmung von Calcium und Zirkonium mit Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dioxy-1,4-benzochinon) berichten R. E. U. Frost-Jones und J. T. Yardley[2]. Die *Bestimmung von Calcium* erfolgt im wesentlichen nach den Angaben von E. H. Tyner[3]: 10 ml der neutralen oder schwach essigsauren Probelösung (0,2—1,5 mg Ca) werden im 25 ml-Meßkolben mit 10,0 ml 0,1%iger wäßriger Chloranilsäurelösung versetzt, gut durchgemischt und mindestens 3 Std oder über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Bei Raumtemperatur wird danach zur Marke aufgefüllt und aliquot filtriert. Eine entsprechende Abnahme wird bei 550 mμ in einer 10 mm-Küvette gegen Wasser parallel mit zwei verschieden konzentrierten Ca-Testlösungen gemessen. Wenn große Mengen Natrium in der zu untersuchenden Lösung anwesend sind, muß man einen genügenden Überschuß (etwa 500 mg Na) zur Testlösung zugeben, um den Einfluß zu kompensieren. Die angegebene Methode ist nicht sehr spezifisch, da bereits 10 mg Ba, Cd, Co, Pb, Mn, Hg, Ag, Sr in 25 ml ebenfalls Niederschläge geben und andre Elemente wie Mg, Mo, Cu, Fe Farbveränderungen hervorrufen, wenn sie wesentlich über den zu bestimmenden Ca-Mengen liegen. Al verhindert die Ca-Fällung. — *Bestimmung von Zirkonium.* Zr gibt in Gegenwart von Perchlorsäure mit Chloranilsäure eine ziemlich spezifische Farbreaktion, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden. 25 ml schwach saure Probelösung (max. 1,5 mg Zr) werden im 50 ml-Meßkolben mit genau 20,0 ml 4 m Perchlorsäurelösung versetzt und danach auf etwa 75 ml mit Wasser verdünnt. Nun gibt man 4,0 ml 0,1%ige Reagenslösung zu und hält den Kolben für 20 min genau bei 20° C. Anschließend füllt man bis zur Marke auf und mißt gegen Wasser in 40 mm-Küvetten bei 525 mμ. Die Eichkurve wird mit Zr-Testlösung bis maximal 1,5 mg Zr/50 ml (aus reinstem Zirkonnitrat, dessen Gehalt als Zirkonoxyd ermittelt wurde) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. 1 mg folgender Elemente in Gegenwart von 1 mg Zr zeigen keinen Einfluß: NH_4, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu^{II}, Pb, Zn, Tl^{I}, As^{III}, Hg^{I}, Al, Co, Cr^{III}, Mn. Schwachen Einfluß zeigen Bi, Ni, Pd, Th, UO_2, Tartrate, während Sb, W^{VI}, Mo^{VI}, Fe^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Cd, Ag, Chromat, Oxalat und Ti^{IV}

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1679 (1952). Geol. Survey, Stockholm (Schweden).

[2] Analyst (London) **77**, 468 (1952). Hopkin and Williams Ltd., Chadwell Heath (England).

[3] Analyt. Chemistry **20**, 76 (1948); vgl. diese Z. **130**, 97 (1949/50). Vgl. auch N. Gammon und R. B. Forbes: Analyt. Chemistry **21**, 1391 (1949); vgl. diese Z. **132**, 47 (1951); M. Le Peintre, C. R. Acad. Sci. (Paris) **231**, 968 (1950).

sehr stören. Die Wirkung dieser Störelemente nimmt mit steigender Überchlorsäurekonzentration unter Intensitätsminderung der Färbung ab. H. Pohl.

Über die Bariumbestimmung mit Oxalsäure berichtet T. Matsumoto[1]. Das in schwach ammoniakalischer Lösung gefällte $BaC_2O_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ wird mit 50%igem Alkohol gewaschen und entweder durch Wägen nach dem Trocknen oder volumetrisch durch Titration der beim Behandeln mit Salpetersäure freigemachten Oxalsäure mit Permanganatlösung bestimmt. Man muß darauf achten, daß das Fällungsreagens in nicht zu großem Überschuß vorhanden ist und die Konzentration der zu analysierenden Lösung mindestens 0,1 m beträgt. NaCl, KCl, KNO_3 und NH_4Cl beeinträchtigen die Genauigkeit nicht, NH_4NO_3 verursacht etwas zu niedrige Werte. *Gravimetrische Methode.* Zu 25 ml der heißen, mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Bariumlösung gibt man unter Rühren soviel heiße, 5%ige Ammoniumoxalatlösung, daß ein geringer Überschuß an Fällungsmittel vorhanden ist. Man setzt nun tropfenweise verdünnte Ammoniumhydroxydlösung zu, bis Phenolphthalein sich gerade rosa färbt und beläßt das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas noch 2 Std auf einem Wasserbad. Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag wiederholt mit 50%igem Alkohol dekantiert und dann in einem Glasfiltertiegel G 5 gesammelt. Die Auswaage erfolgt als $BaC_2O_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ nach 2 Std Trocknen bei 100—105° C. *Zur volumetrischen Bestimmung* gibt man zum Niederschlag verdünnte Salpetersäure, saugt ab und wäscht den Tiegel mit dest. Wasser aus. Lösung und Waschwasser werden in einem Meßkolben auf 250 ml verdünnt. 10 ml dieser mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung werden wie üblich mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. H. Schmidt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Barium oder von Sulfat als Bariumsulfat kann nach R. Přibil und D. Matĕjková[2] durch Anwendung von Komplexon III in verschiedener Richtung verbessert werden. Der $BaSO_4$-Niederschlag ist in ammoniakalischer Komplexonlösung leicht löslich und fällt aus dieser Lösung beim Ansäuern in reiner Form wieder aus. Auf diesem Wege gelingt sehr einfach die sonst kaum durchführbare Umfällung des Bariumsulfats. Bleisulfat wird durch Komplexon auch in schwach saurer Lösung in Lösung gehalten, wodurch eine einfache Trennung des Bariums von Blei möglich ist. Die Bariumsulfatfällung selbst wird auch durch einen Überschuß an Komplexon in saurer Lösung nicht beeinträchtigt. Die Störungen der Sulfatbestimmung durch Eisen oder Aluminium werden durch Komplexonzusatz weitgehend beseitigt, bei der Bestimmung neben Chrom(III) ergeben sich nur 1—2% zu niedrige Resultate. *Barium-Bleitrennung*: Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit der ausreichenden Menge KomplexonIII, verdünnt auf 300 ml und bringt mit 20 ml Essigsäure-Acetatpuffer (130 ml Eisessig + 200 ml konz. Ammoniaklösung + 200 ml Wasser) auf p_H 4,5—5. Nach dem Erhitzen zum Sieden fällt man mit heißer 10%iger Ammoniumsulfatlösung im Überschuß. Nach 6 Std wird filtriert, zunächst mit 1%iger $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, dann mit kaltem Wasser gewaschen, geglüht und als $BaSO_4$ gewogen. Die Resultate sind selbst in Gegenwart des 30—40fachen Bleiüberschusses auf einige Zehntel % genau. Auf die gleiche Art gelingt die *Trennung des Bariums von Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Wismut.* *Sulfatbestimmung in Gegenwart von Eisen, Chrom und Aluminium.* In Anwesenheit von Eisen(III) versetzt man die Lösung mit etwa der 10fachen Gewichtsmenge Komplexon III und wäscht den wie üblich gefällten $BaSO_4$-Niederschlag mit 1%iger Komplexonlösung. Bei nicht zu großen Eisenmengen ergeben sich

[1] Bull. chem. Soc. Japan **25**, 361 (1952). Chem. Inst., Okayama Univ., Osaka (Japan).

[2] Chem. Listy **46**, 542 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.

dabei befriedigende Resultate. Ist zu viel Eisen vorhanden, empfiehlt sich das Umfällen des $BaSO_4$-Niederschlages, indem man ihn vom Filter in heißer ammoniakalischer 3—5%iger Komplexonlösung löst, mit heißem Wasser gut nachwäscht und das heiße Filtrat mit Salzsäure gegen Methylrot ansäuert. In Gegenwart von Aluminium verfährt man ähnlich. Chromkomplexonat bildet sich nur in der Hitze. — *In Sulfiden*, z. B. Cadmiumsulfid, kann der Schwefel bestimmt werden, indem man in ammoniakalischer Komplexonlösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd löst und dann die Sulfatbestimmung wie angegeben durchführt. Die Schwefelbestimmung in Pyrit auf diesem Wege ergibt jedoch um 2—5% zu niedrige Werte.

H. KURTENACKER.

Zum Nachweis von Cer(IV) kann nach J. KOMENDA[1] die *Reaktion mit Quercetinlösung* in schwach saurem oder neutralem Medium dienen. Auf Grund der vorübergehenden Violettfärbung können in der Proberöhre in 5 ml Lösung 20 μg Cer (Verdünnung 1:250000), auf dem Tüpfelpapier 1,5 μg Cer in 0,03 ml Lösung (Verdünnung 1:20000) nachgewiesen werden. Die Reaktion ist aber nicht spezifisch, da sich andere Oxydationsmittel (Permanganat, Jodat, Nitrat in stark saurer Lösung) ebenso wie Cer(IV) verhalten und viele Metalle ebenfalls Farbreaktionen geben.

A. KURTENACKER.

Eine fortlaufende photometrische Bestimmung von CO_2 wurde von W. D. MAXON und M. J. JOHNSON[2] angewandt, um die Kohlensäureatmung von wachsenden Mikroorganismen in einem darübergeführten Luftstrom genau zu verfolgen. Die Bestimmung beruht auf dem Gleichgewicht zwischen gasförmiger Kohlensäure und wäßrigem Bicarbonat, das photometrisch unter Zusatz von Phenolrot als Indicator

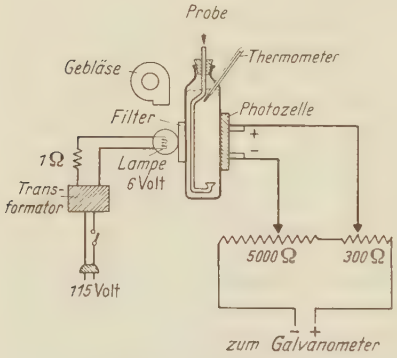


Abb. 1. Apparat zur CO_2-Bestimmung nach MAXON und JOHNSON.

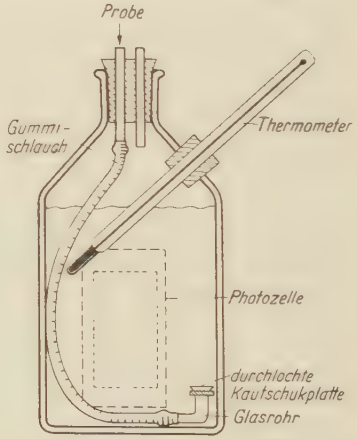


Abb. 2. Absorptionsgefäß zur CO_2-Bestimmung.

gemessen wird. Sind E der Extinktionskoeffizient der Lösung und p_{CO_2} der CO_2-Partialdruck, so besteht die Beziehung: $\frac{1}{E} = \frac{p_{CO_2}}{ib} + \frac{1}{i}$. b und i sind Konstante, i ergibt sich beim Leerversuch ($p_{CO_2} = 0$) unmittelbar aus der gemessenen Extinktion. b wird bestimmt, indem man einen CO_2-haltigen Luftstrom teilt und einen Teil

[1] Chem. Listy **47**, 743 (1953) [Tschechisch]. Nation. Unternehmen Lachema. Brünn.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1541 (1952). Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.

durch den Apparat, den anderen gemessenen Teil durch ein mit Alkalilauge beschicktes Absorptionsrohr leitet und darin die absorbierte CO_2-Menge in bekannter Weise titrimetrisch bestimmt. Trägt man 1 E gegen p_{CO_2}/b in ein Diagramm ein, so ergibt sich eine gerade Linie. Bei CO_2-Konzentrationen zwischen 0,06 und 12% betragen die Analysenfehler etwa 2%. — *Ausführung.* Man benützt die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur. Eine auf einem Fußbrett montierte Flasche von rechteckigem Querschnitt (3,5 × 7 × 13 cm) (vgl. auch Abb. 2) ist oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den eine bis zum Boden reichende Röhre mit Schlauch und Gasverteilerplatte und ein Gasableitungsrohr führt. Außerdem enthält die Flasche noch ein nach innen ragendes Thermometer. Sie wird mit Natronlauge bekannter Konzentration beschickt, der man 1% Formaldehyd zur Verhinderung von Bakterienwuchs zusetzt. An der einen Wandung der Flasche befindet sich hinter einem Filter (Evelyn, Nr. 565) eine Photozelle, die über Regulierwiderstände von 5000 und 300 Ohm mit dem Galvanometer verbunden ist. An der gegenüberliegenden Wandung ist ein durch Gebläse gekühltes 6 Volt-Lämpchen angebracht. Alles befindet sich, gegen störendes Tageslicht geschützt, in einem Kästchen mit Deckel. Nachdem man das Galvanometer auf den Ausschlag 100 eingestellt hat, fügt man der Alkalilauge eine 0,02%ige wäßrige Phenolrotlösung zu, bis das Galvanometer eine Lichtdurchlässigkeit von 14,2% anzeigt. Dies entspricht einem CO_2-Druck 0 und einer Konstante i = 0,900. Der Apparat wird hierauf wie oben angegeben mit Luft von bekanntem CO_2-Gehalt geeicht, bzw. b bestimmt, wobei die Temperatur konstant zu halten ist. Die zu analysierende Gasprobe wird in gleicher Weise behandelt; der CO_2-Gehalt wird aus der Eichkurve entnommen. H. Zellner.

Über spezifische Reagenzien auf Germanium macht P. Bévillard[1] weitere Mitteilungen[2]. Es handelt sich um organische Substanzen, die 2 phenolische Hydroxylgruppen in Orthostellung und chinoide Struktur aufweisen oder auch um Gemische eines Chinons mit einem o-Diphenol. Alle fällen Germanium in saurem Milieu. Zu den Verbindungen gehören *Dioxy-3,4-azobenzol*, das einen roten Niederschlag gibt (Empfindlichkeit $4 \cdot 10^{-5}$ g/ml Ge) und auch zur quantitativen Bestimmung dienen kann[2], ferner *3,4Dioxytriphenylcarbinol*, *Purpurogallin* usw. Auch das von J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys[3] als Germaniumreagens empfohlene *Phenylfluoron* gehört hierher. Die Reaktionen eignen sich auch zur Konstitutionsaufklärung von Diphenolen. G. Denk.

Die potentiometrische Bestimmungsmethode von Zinn, Kupfer und Antimon, die F. Chlebovský und L. Brháček[4] beschreiben, beruht auf der Reduktion der genannten Elemente mit Chrom(II)-chlorid zu niedrigen Wertigkeitsstufen und der nachfolgenden Titration mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung. In stark salzsaurer Lösung und bei höherer Temperatur verläuft die Reduktion in Gegenwart von Magnesiumchlorid hinreichend schnell, wobei Blei, Zink, Mangan und Aluminium nicht stören. Bei der Titration mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung wird zunächst der Chrom(II)-Überschuß oxydiert. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch Nickel, Zink, Mangan und Magnesium beschleunigt. Die Oxydationspotentiale von Chrom(II), Zinn(II), Kupfer(I) und Antimon(III) sind genügend stark unterschieden, um in einer Titration die drei gesuchten Elemente nebeneinander bestimmen zu können.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 209 (1952). Faculté Sci. Paris, Lab. de Chim. C.

[2] Frühere Mitteilungen vgl. diese Z. **137**, 227 (1952/53).

[3] Anl. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 302 (1947); vgl. diese Z. **130**, 256 (1949/50).

[4] Chem. Listy **46**, 528 (1952) [Tschechisch]. Fak. Hüttenwesen, Mähr. Ostrau u. Univ. Prag.

— *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt in CO_2-Atmosphäre 120 ml der zu untersuchenden Lösung bei einer Temperatur von 90—100° C in Anwesenheit von 30 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 60 ml Salzsäure (D 1,19) tropfenweise mit 0,1 n Chrom(II)-chloridlösung, bis ein kleiner Überschuß davon bleibt. Unter diesen Bedingungen besteht kaum die Gefahr einer metallischen Abscheidung von Kupfer oder Antimon. Die potentiometrische Titration mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung wird bei einer Temperatur von 60—90° C durchgeführt. Zunächst beobachtet man den dem Chrom(II) entsprechenden Potentialsprung, dann folgen der Reihe nach die Potentialsprünge von Zinn(II), Kupfer(I) und Antimon(III). Von *Lagermetallen* löst man 2,5 g in 60 ml Salzsäure (D 1,19) unter Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxyd und füllt nach Auskochen im Meßkolben mit Salzsäure (1:4) auf 250 ml auf. 10 ml dieser Lösung mit 60 ml Salzsäure (D 1,19) und 30 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ gemischt, werden auf etwa 120 ml verdünnt. Reduktion und Titration erfolgen wie beschrieben.

H. Kurtenacker.

Zur Mikrobestimmung von Aziden empfiehlt L. P. Pepkowitz[1] ein dem Kjeldahl-Prozeß nachgearbeitetes Verfahren, das auf der Tatsache beruht, daß beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Natriumthiosulfat) genau ein Drittel des Azidstickstoffs in Ammoniak übergeht, während zwei Drittel als freier Stickstoff entweichen. Das Verfahren liefert trotz des ungünstigen Umrechnungsfaktors befriedigende Resultate (Genauigkeit $\pm 1\%$ bei Anwendung von 3—6 mg Azidstickstoff in Form von Natrium- oder Bleiazid) und hat den Vorteil, daß nur geringe Mengen der explosiven Materialien benötigt werden. — *Ausführung.* Man wägt 5—10 mg Probe auf ein Stückchen Zigarettenpapier ein, bringt samt dem Papier in ein trockenes Reagensglas (18 · 150 mm), fügt 3 Tropfen 33%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung und nach Durchfeuchtung der Probe 1 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml einer Lösung von 12 g Selenoxychlorid in 1 Liter konz. Schwefelsäure zu. Man erhitzt zunächst sehr vorsichtig auf einem Mikrobrenner, nach Aufhören der starken Reaktion erhitzt man stärker und kocht schließlich 10—15 min, bis die Lösung eine weinrote Farbe annimmt und die kondensierende Schwefelsäure farblos zurückfließt. Nach dem Abkühlen fügt man 2 Tropfen 35%ige Perchlorsäure zu und erhitzt vorsichtig, bis die Lösung farblos wird. Man läßt abkühlen, verdünnt mit einigen ml Wasser und bestimmt das Ammoniak wie üblich. — Manche im Handel befindliche Bleiazidpräparate enthalten Eiweißzusätze (Gelatine), deren Stickstoffgehalt nach dem beschriebenen Verfahren mitbestimmt wird. Zur Korrektur ermittelt man in einer zweiten Einwaage (10 mg) den Nichtazidstickstoff, indem man das Azid durch Mischen mit 1 ml gesättigter wäßriger Cer(IV)-sulfatlösung zersetzt (Zigarettenpapier darf hier nicht angewendet werden), die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand wie oben angegeben weiterbehandelt.

W. Gottwald.

Zur volumetrischen Bestimmung von Hydroxylamin mit Cer(IV)-sulfatlösung verwenden S. R. Cooper und J. B. Morris[2] folgende Arbeitsweise: Zu 50 ml einer 0,1 n Lösung von $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4$ in 1 n Schwefelsäure werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben 15 ml 6 n Schwefelsäure gegeben. Während die Lösung gelinde kocht, werden 25 ml der etwa 0,05 m Hydroxylaminsulfat- oder -chloridlösung hinzugefügt. Man kocht noch 1 min, kühlt, verdünnt mit Wasser auf 150 ml, fügt 2 Tropfen 0,01 m OsO_4-Lösung als Katalysator zu und titriert mit 0,1 n arseniger Säure gegen Ferroin als Indicator. Die Umsetzung erfolgt unter diesen Bedingungen nach der Gleichung: $2NH_2OH + 4Ce^{4+} = N_2O + 4Ce^{3+} + 4H^+ + H_2O$.

G. Denk.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 900 (1952). Univ. of California, Los Alamos, N. M. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1360 (1952). Howard Univ., Washington, D. C.

Die Bestimmung von Natriumhyponitrit, Natriumnitrit und Natriumnitrat auf chemischem Wege beim Vorliegen einer Mischung der genannten Verbindungen ist Gegenstand einer kurzen Literaturübersicht von T. M. Oza[1]. Der Verf. weist dabei auf die von ihm und seinen Mitarb. ausgearbeiteten Methoden hin, nachdem Addison, Gamlen und Thompson[2] eine spektrophotometrische Methode vorgeschlagen und auf Schwierigkeiten bei der chemischen Bestimmung hingewiesen hatten. Hyponitrit wird als $Ag_2N_2O_2$ gefällt, der gewaschene Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst und volumetrisch mit Standard-KSCN-Lösung bestimmt[3]. $Na_2N_2O_2$ wird ebenso wie Nitrit in 7 n Schwefelsäure bzw. 9 n Salpetersäure vollständig zersetzt, gleichzeitig vorliegendes Nitrat kann nach der Zersetzung von Hyponitrit und Nitrit bestimmt werden[4]. Da außerdem Nitrit in Gegenwart von Hyponitrit mit zufriedenstellender Genauigkeit bestimmt werden kann[5], läßt sich der Hyponitritgehalt nach erfolgter Nitrit- und Nitratbestimmung berechnen. Eine zweite Möglichkeit ist gegeben, wenn man Nitrit und Hyponitrit als die entsprechenden Silbersalze ausfällt, Silbernitrit durch Waschen entfernt und das zurückbleibende Silberhyponitrit mit KSCN-Lösung titriert.

H. Schmidt.

Die Bestimmung von Salpetersäure in einem Medium von Essigsäure-Essigsäureanhydrid gelingt nach R. A. Marcus und C. A. Winkler[6] durch Leitfähigkeitstitration mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig. Es fällt KNO_3 unlöslich aus. Man fügt einen Überschuß an Kaliumacetatlösung zu und titriert mit einer Lösung von Salpetersäure in Essigsäure von bekanntem Gehalt bis zum Knick der Leitfähigkeitskurve zurück. Aufnahme der Kurven mit bekannten Salpetersäurelösungen ermöglicht es, Eichkurven aufzustellen, aus denen der Salpetersäuregehalt unbekannter Gemische auf $\pm 0{,}3\%$ genau abgelesen werden kann.

H. Kurtenacker.

Der Reaktion von Wismutsalzen mit Dimethylglyoxim und Ammoniak widmen J. Čelechovský und A. Okáč[7] einige Betrachtungen. Nach einer Besprechung der Fällungsbedingungen des gelben Niederschlages und der dabei auftretenden Erscheinungen verfolgen die Autoren die Reaktion quantitativ, indem sie die Dimethylglyoximmenge in Lösung und Niederschlag mit Hilfe der roten Eisen(II)-Dimethylglyoximverbindung nach Maskieren des Wismuts mit Weinsäure photometrisch bei 530 mμ bestimmen. In drei Bestimmungen, die man durch Fällen von Wismutsalzen mit Ammoniak nach Zugabe von Dimethylglyoxim im Verhältnis $Bi:DH_2 = 1:1$; 1:4 bzw. 4:1 durchführte, wurden im Niederschlag 4,72 mg, 7,10 mg, 16,5 mg, in der Lösung 142,2 mg, 281,0 mg bzw. 58,0 mg Dimethylglyoxim gefunden. Diese Ergebnisse zeigen, daß entgegen älteren Angaben[8] keine Wismut-Dimethylglyoximverbindung entsteht. Vielmehr werden kleine wechselnde Mengen Dimethylglyoxim an der aktiven Oberfläche des entstehenden Niederschlages unter Lackbildung gebunden.

H. Kurtenacker.

[1] J. Indian chem. Soc. **29**, 887 (1952). Gujarat College, Ahmedabad (Indien).

[2] J. chem. Soc. **1952**, 338.

[3] Oza, T. M., und Walawalkar: J. Indian chem. Soc. **9**, 57 (1946).

[4] Oza, T. M., N. L. Dilpali und Walawalkar: J. Univ. Bomb. **14**, I, 27 (1945).

[5] Oza T. M., V. T. Oza und N. L. Dilpali: J. Indian chem. Soc. **28**, 15 (1951); vgl. diese, Z. **135**, 428 (1952).

[6] Canad. J. Chem. **31**, 214 (1953). Mc Gill Univ., Montreal, Que. (Canada).

[7] Chem. Listy **46**, 479 (1952) [Tschechisch]. Naturwiss. Fak., Brünn.

[8] Kubina, H., und J. Plichta: diese Z. **72**, 11 (1927). — Miller, C. F.: Chemist-Analyst **23**, 8 (1934).

Eine Halbmikrobestimmungsmethode von Vanadium wird von R. F. Santini jr., J. F. Hazel und W. M. McNabb[1] beschrieben. Die angesäuerte Vanadatlösung wird mit SO_2 zum Vanadylsalz reduziert und die Absorption des blauen Vanadyl-Ions bei 760 mμ mit Hilfe eines Spektrophotometers gemessen. Im Konzentrationsbereich von 0,5–3,0 mg Vanadium je ml gilt das Beersche Gesetz. Die blaue Farbe ist beständig in Schwefelsäure (bis 10 n) sowie in Salzsäure (bis n). Salpetersäure und Phosphorsäure stören. Obwohl die Gegenwart von SO_2 die Analysengenauigkeit nicht beeinträchtigt, wird empfohlen, SO_2 durch Kochen zu entfernen. Kleine Mengen Ferro-, Chromi- und Uranyl-Ionen (einzeln oder zusammen) stören nicht, wobei der Gehalt an Fremd-Ionen bis zu 2 mg je ml betragen kann. Die Genauigkeit dieser schnell auszuführenden Methode ist gut. H. Schmidt.

Der Nachweis von Barium in Anwesenheit von Vanadat-Ionen im Analysengang macht Schwierigkeiten, da bei der Ausfällung der dreiwertigen Metalle durch NH_3 das Barium als schwer lösliches Vanadat mit in den Niederschlag gelangt und so dem Nachweis entgehen kann. Frühere Untersuchungen[2] hatten gezeigt, daß VO_3^--Ionen durch Aluminiumhydroxyd stark adsorbiert werden. F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und E. Fernández-Caldas[3] untersuchten diese Reaktion neuerlich und stellten fest, daß mit steigender Konzentration an Al die Menge des im Niederschlag als Vanadat festgehaltenen Bariums zunächst kleiner wird, durch ein Minimum geht und dann wieder ansteigt. Bei Makroanalysen (10—50 mg Ba) sollen etwa 80 mg Al anwesend sein, bei Mikroanalysen (0.5—5 mg Ba) 10 mg. Auch bei großen Vanadinmengen ist dann noch so viel Ba im Filtrat, daß es ohne weiteres nachweisbar ist. Der p_H-Wert muß zwischen 4,3 und 6,2 liegen. Nach Ansicht der Verf. ist die Festlegung des Bariums im Niederschlag eine Adsorptionserscheinung.

Um bei diesen Versuchen kleine Ba-Mengen rasch bestimmen zu können, wurde ein spektrographisches Verfahren ausgearbeitet. Die Ba-haltige Lösung wird mit einer definierten Menge einer Bleisalzlösung bekannten Gehalts versetzt und mit Schwefelsäure als Bleisulfat ausgefällt, wobei auch kleinste Mengen Barium mitgefällt werden. Durch Vergleich der Intensitäten der Linien Ba_{4934} und Pb_{5005} oder Ba_{4130} und Pb_{4168} in dem nicht über 730° C geglühten und feinst pulverisierten Niederschlag wird die Bariummenge ermittelt. G. Denk.

Zur photoelektrischen Bestimmung von Sulfiden verwendet S. Musha[4] die Blaufärbung, die Schwefelwasserstoff mit p-Phenylendiamin oder Dimethyl-p-phenylendiamin in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in salzsaurer Lösung gibt. Die Reagenzien müssen in folgender Reihenfolge zugesetzt werden: Wasser, Salzsäure, Phenylendiamin (P.P.), Sulfidlösung, Eisen(III)-Lösung. Die Intensität der Blaufärbung ist unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen der Sulfidmenge proportional, das Beersche Gesetz ist also erfüllt. Das Eisen(III)-salz wirkt als Katalysator. Das Reagens (P.P.) darf nicht in zu großem Überschuß gegenüber Sulfid vorhanden sein, weil es sonst mit dem Eisensalz unmittelbar reagiert. — Von Fremd-Ionen wirken nicht störend: Na, K, NH_4, Mn, Zn, Mg, Cd, Pb, Ca, Ni, Co, Cl, NO_3, CN, SO_4, Acetat. — Störende Ionen sind nachstehend nach abnehmendem Störungsgrad angeordnet: NO_2^-, SCN^-, Ag^+ (unzulässig), Cu^{2+},

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 368 (1952). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Burriel-Martí, F., und E. Fernández-Caldas: An. Soc. espaň. Física Quím. **46**, 32 (1950); vgl. diese Z. **134**, 117 (1951/52).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 197 (1952). High Counc. of Scient. Res. of Spain, Madrid.

[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser, A, **5**. 232 (1953). Res. Inst. Iron, Steel a. other Metals. — Vgl. auch: J. chem. Soc. Japan **71**, 572 (1950).

Au^{3+} (bis 2 μg zulässig), SO_3^{2-} (bis 20 μg zulässig), $S_2O_3^{2-}$ (bis 100 μg), Ba, Fe, PO_4^{3-} (bis 5 mg), Citrat, Tartrat (bis 200 mg); gewisse Schwermetall-Ionen, oxydierende und reduzierende Stoffe, sowie Stoffe, die Fe^{3+} maskieren, dürfen nicht zugegen sein. — *Arbeitsvorschrift.* In einer 150 ml-Stöpselflasche werden 1 ml konz. Salzsäure, 0,7 ml 0,2%ige Lösung von p-Phenylendiaminhydrochlorid oder Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid in 0,08 n Salzsäure, die zu untersuchende Probe (enthaltend 4—40 μg Sulfidschwefel) und 0,8 ml $FeCl_3$- oder Eisen(III)-alaunlösung in 0,08 n Salzsäure (0,5 mg Fe/ml) einer solchen Menge von stickstoffbelüftetem Wasser zugesetzt, daß das Endvolumen 100 ml beträgt. Um H_2S am Entweichen zu hindern, wird die Flasche sofort nach Zugabe der Reagenzien gut verschlossen und geschüttelt. Nach 15—20 min wird bei $10 \pm 1°$ C mit Gelbfilter photometriert. Der mittlere Fehler der angegebenen Methode liegt bei etwa $\pm$ 0,55%. H. Kurtenacker.

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes einer Lösung an Polythionaten modifiziert R. R. Jay[1] die bekannte Quecksilberchloridmethode, so daß sie auch in Gegenwart schwacher Säuren anwendbar wird. Die Methode beruht auf der Umsetzung $2S_nO_6^{2-} + 3HgCl_2 + 4H_2O \rightarrow HgCl_2 \cdot 2HgS + 8H^+ + 4Cl^- + 4SO_4^{2-} + (2n-6)S$. Die freigewordenen Wasserstoff-Ionen werden mit Alkalilauge titriert, wobei man nach Jay Phenolphthalein als Indicator verwendet und überschüssiges Kaliumjodid zusetzt, um die Abscheidung von Quecksilberoxyd gegen Ende der Titration zu verhindern. Thiosulfat setzt mit $HgCl_2$ ebenfalls Säure frei. Man bestimmt $S_2O_3^{2-}$ jodometrisch und zieht die entsprechende Menge vom Gesamtverbrauch ab. Sulfit in kleinen Mengen stört nicht, größere Mengen werden mit Formaldehyd inaktiviert. Sulfide müssen vor der Bestimmung in Form von H_2S entfernt werden. Die Resultate der modifizierten Polythionatbestimmung stimmen mit den nach A. Kurtenacker und K. Bittner[2] erhaltenen Zahlen gut überein. *Ausführung:* Eine 0,5 bis 1 Millimol Polythionat enthaltende Probe wird in ungefähr 30 ml Wasser gelöst und gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zugabe von 20 ml gesättigter $HgCl_2$-Lösung und gutem Durchmischen wartet man 5 min, verdünnt auf 100 ml und erhitzt dann rasch zum Sieden. Die gekühlte Lösung versetzt man mit einem Überschuß an Kaliumjodid (etwa 5 g) und schüttelt, bis alles klar gelöst ist. Nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein wird mit 0,1 n Natronlauge titriert.
H. Kurtenacker.

Für die Mikrobestimmung von Selen verwenden H. Gotô, Sh. Ikeda und T. Hirayama[3] seine katalytisch beschleunigende Wirkung auf die Entfärbung einer Methylenblaulösung durch Natriumsulfid[4]. Die lineare Abhängigkeit des reciproken Wertes der Zeit der Entfärbung von der angewendeten Selenmenge unter den Arbeitsbedingungen wird bewiesen. — *Arbeitsvorschrift.* In einem Gesamtvolumen von 10 ml werden 3,5 ml 0,1 n Natriumsulfidlösung, die zu untersuchende Selenigsäurelösung und 0,4 ml 0,025%ige Methylenblaulösung in der angegebenen Reihenfolge gemischt. Man mißt hierauf bei konstant gehaltener Temperatur die Zeit bis zur Entfärbung. Bei 15° C können so 5—50 μg, bei 20° C 2—14 μg Selen bestimmt werden. An Fremd-Ionen können bei 15° C bis 10 μg Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+} und Fe^{3+}, 12 μg Ni^{2+}, 80 μg Cd^{2+}, 7 μg Zn^{2+}, 60 μg Sb^{3+} und 16 μg Co^{2+} ohne Störung der Bestimmung anwesend sein. H. Kurtenacker.

---

[1] Analyt. Chemistry **25**, 288 (1953). Sinclair Res. Lab. Inc., Harvey, Ill. (USA).

[2] Z. anorg. allg. Chem. **142**, 119 (1925).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **5**, 34 (1953). Res. Inst. f. Iron, Steel a. other Metals.

[4] Vgl. F. Feigl und Ph. W. West: Analyt. Chemistry **19**, 351 (1947).

Zum Nachweis von Fluoriden durch die Ätzprobe empfiehlt M. Mannheimer[1] die Anwendung von Bleiglas an Stelle von gewöhnlichem Glas. Ein Stab oder Rohr aus Bleiglas wird durch Erhitzen auf Rotglut in reduzierender Flamme geschwärzt. Die vermutlich auf kolloides Blei zurückzuführende Schwärzung wird durch Säuren, auch durch Salpetersäure nicht angegriffen. Man versetzt die zu untersuchende Probe in einem Kunstharzgefäß mit Salz- oder Schwefelsäure und taucht den geschwärzten Stab in die Lösung. Nachlassen oder Verschwinden der Färbung deutet auf Fluoride. Kleine Proben werden zwischen mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten (eine schwerere und eine leichtere) eingebettet und man beobachtet den am Glasstab entstehenden Ring. Auch das Schützen der Oberfläche des Glases durch Paraffin, Cedernholzöl und ähnliches und Freilassen einer kleinen Stelle ist möglich. Durch mikroskopische Beobachtung und Verwendung dünner Glasfäden erreicht man eine besonders hohe Empfindlichkeit. Der Nachweis wird durch andere Elemente nicht gestört. H. Kurtenacker.

Bei der Chloridbestimmung nach Volhard erzielt man nach Versuchen von E. Schulek, E. Pungor und J. Kéthelyi[2] eine Verbesserung der Resultate, wenn man der Lösung Kaliumnitrat in größerer Konzentration zufügt. Die günstige Wirkung des KNO_3-Zusatzes hatten E. Schulek und E. Pungor[3] schon früher festgestellt, als sie Halogene in neutraler Lösung mit einem Überschuß an $AgNO_3$-Lösung fällten und den unverbrauchten Ag^+-Rest mit Kaliumjodidlösung zurücktitrierten. Wird bei der Chloridbestimmung nach Volhard das Silberchlorid durch Schütteln koaguliert und der Silberüberschuß in einem aliquoten Teil des Filtrats mit Rhodanidlösung zurücktitriert, so fallen die Resultate um etwa + 0,7% zu hoch aus. Wäscht man den Niederschlag mit heißem Wasser und titriert man im Filtrat, so ergeben sich nahezu theoretische Werte. Die Silber-Ionen sind also aus der Adsorptionsschicht leicht zu verdrängen. Wird das Silberchlorid durch Aufkochen koaguliert, so kann man auch in Gegenwart des Niederschlages zurücktitrieren, die Farbe des Eisen(III)-rhodanides verschwindet aber langsam. Der mittlere Fehler beträgt dann etwa — 0,44%. Enthält die Lösung Kaliumnitrat in größerer Konzentration und kocht man auf, so sind die Resultate fast fehlerfrei (Fehler — 0,07 bis — 0,09%). Wegen der theoretischen Erklärungsversuche sei auf das Original verwiesen. — *Ausführung.* Nach der üblichen Fällung des Chlorids mit Silberüberschuß löst man in dem Reaktionsgemenge 2% Kaliumnitrat, kocht auf und hält 3 min im Sieden. Nach Abkühlen unter 15° C wird der Silberüberschuß mit KSCN-Lösung unter Verwendung von Eisen(III)-nitratlösung als Indicator zurücktitriert. A. Kurtenacker.

Ein neues Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von Mangan beschreibt Michelle Gibaud[4]. Versetzt man eine Mangan(II)-salzlösung mit einem Gemisch gleicher Volumina Triäthanolamin und konz. Natronlauge, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich an der Luft braun färbt, aber alsbald mit grüner Farbe als Mangan(III)-salz wieder in Lösung geht. Die Bildung des Mangan(III)-komplexes[5] wird beschleunigt, wenn man komprimierte Luft durch die Lösung leitet. 10 mg Mn werden im Luftstrom in etwa 15 min quantitativ oxydiert, die Temperatur soll dabei 30° C nicht überschreiten. Kationen anderer Metalle (Fe, Cu, Ni, Al, Zn,

[1] Chemist-Analyst **41**, 83 (1952). Otis Elevator Co., New York.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 229 (1953). Univ. Budapest.
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 109 (1950); vgl. diese Z. **133**, 446 (1951).
[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 814 (1953).
[5] Mojžíš, J.: Sborník 1. mezinárodníko. polarogr. Sjezdu Praze **1**, 638 (1951); vgl. diese Z. **140**, 359 (1953).

Pb, Cr) stören die Oxydation des Mangans nicht. Nach der Oxydation fügt man der Lösung einen Überschuß an Trilon A (Dinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure) zu, wodurch alle Metalle außer Mangan in beständige Komplexe übergeführt werden, die aus Jodkalium in schwach saurer Lösung kein Jod freimachen. Man versetzt also mit einem großen Überschuß an Kaliumjodid, bringt mit konz. Essigsäure auf etwa p_H 4 (nicht stärker sauer, um die Zersetzung der Metall-Trilonkomplexe zu vermeiden) und titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung in Gegenwart von Stärkelösung. Man kann auf diese Art 2—50 mg Mn auf einige Zehntel Prozente genau auch neben dem 100fachen Eisenüberschuß und neben beträchtlichen Mengen der anderen oben genannten Metalle bestimmen. — In Abwesenheit von gefärbten Kationen kann die Manganbestimmung auch colorimetrisch durchgeführt werden[1].

H. Kurtenacker.

Die colorimetrische Kobaltbestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (Cupral) empfehlen R. Přibil, J. Jeník und M. Kobrová[2]. Das Reagens bildet bekanntlich mit Kupfer ein innerkomplexes Salz, das zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers Verwendung findet. Kobalt bildet mit Cupral eine voluminöse, in Wasser kaum, in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe lösliche Verbindung, deren Lichtabsorption ein scharfes Maximum bei 410 mμ, ein schwächeres Maximum bei 650 mμ zeigt. Man mißt bei 410 mμ. Störungen der Bestimmung durch Fe^{III}, Cr^{III}, Ti^{IV} können durch geeignete Komplexbildner, am besten durch Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (Tiron) beseitigt werden. Kobalt läßt sich auf diese Art z. B. neben der 1000fachen Menge Eisen(III) bestimmen. Die Störung durch Mn^{II} kann durch Na-pyrophosphat nur unvollständig beseitigt werden. Ein Rest der braunen Manganverbindung tritt in das organische Lösungsmittel über. Die Verbindung zersetzt und entfärbt sich aber nach kurzem Erhitzen auf 60° C, ohne daß die Farbe der Kobaltverbindung dabei eine Änderung erfährt. Kupfer-, Nickel- und Uranyl-Ion gehen mit dem Kobalt in die organische Phase, können aber daraus durch Schütteln mit KCN-haltigem Wasser entfernt werden. Bedeutend besser ist es aber, diese Metalle aus ihren gefärbten Komplexen durch Quecksilber(II) zu verdrängen, das einen ungefärbten Komplex bildet. Auch Wismut, Eisen und Mangan können aus ihren Komplexen durch Quecksilber(II)-salz verdrängt werden. Mo, V, W geben keine Komplexe. *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 100 ml einer Lösung, die 20—200 μg Co enthält, mit einigen Tropfen Ammoniak und 2 ml 2%iger wäßriger Cuprallösung und extrahiert 2mal (15 ml und 10 ml) mit Essigsäureäthylester. Die vereinigten Auszüge werden 2mal mit Wasser gewaschen, mit absolutem Alkohol auf 25 ml aufgefüllt und photometriert. — *Kobaltbestimmung im Schnelldrehstahl.* 0,5 g der Probe werden in der Hitze in Salzsäure unter Zugabe einer kleinen Menge von Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird in heißem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Wasser im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Je nach Kobaltgehalt werden 2 bis 5 ml in einen Scheidetrichter gebracht und mit 4 ml 2%iger Tironlösung und 1 ml 12%iger Pyrophosphatlösung versetzt. Man macht mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch und fügt 3 ml 5%ige Cuprallösung hinzu. Nach Waschen der Wände mit Wasser, das einige Tropfen Alkohol enthält, wird mit 25 ml Essigsäureäthylester gut durchgeschüttelt, die organische Phase erst mit wenig Wasser, dann mit Wasser, das 1,5 ml 2,5%iger Sublimatlösung enthält, gewaschen. Nach Abtrennung wird die Äthylacetatphase mit Alkohol auf 25 ml aufgefüllt und photometriert. — Die Methode eignet sich auch zur Untersuchung von *Mineralien, Konzentraten* und ähnlichem.

H. Kurtenacker.

[1] Jaffe, E.: Ann. Chimica (Rom) **41**, 397 (1951).

[2] Chem. Listy **46**, 603 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.

Für die Mikrobestimmung von Osmium empfehlen W. J. Allan und F. E. Beamish[1] an Stelle der sonst angewendeten hydrolytischen Fällungsmethode, bei der Verunreinigungen aus den Glasgefäßen Fehler verursachen, eine Modifikation der colorimetrischen *Thioharnstoffmethode*. Osmiumgehalte von 0,4—5 mg/Liter können auf etwa 5% genau erfaßt werden. Außerdem wird ein neues gravimetrisches Verfahren mit *Thionalid* als Fällungsreagens angegeben. — *Colorimetrische Bestimmung.* Das Verfahren beruht auf der Messung der orangeroten Farbe des Thioharnstoffkomplexes des Osmiums bei 480 mμ. In 6 n salzsaurer Lösung ist die Farbe in Anwesenheit hinreichender Thioharnstoffkonzentration unbegrenzt beständig. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Das Verfahren wird von den Verf. hauptsächlich zur Untersuchung der Bleireguli, Schlacken, Lösungen usw. angewendet, die sich bei

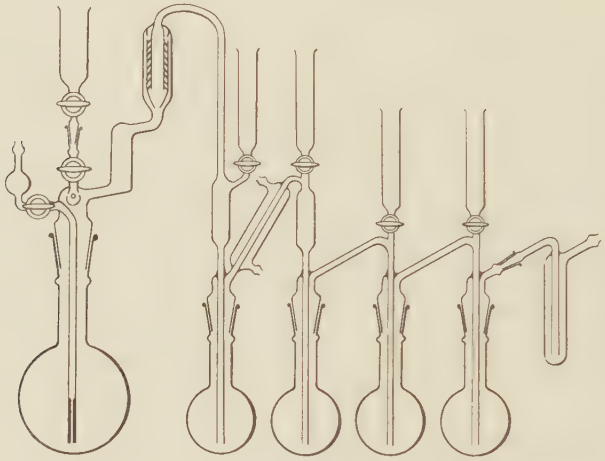


Abb. 1. Apparat zur Osmiumbestimmung nach Allan und Beamish.

dokimastischen Versuchen ergeben. Die Trennung des Osmiums von den Begleitmetallen erfolgt wie üblich durch Destillation als Osmiumtetroxyd. Als Absorptionsflüssigkeit für das Tetroxyd eignet sich die meist angewandte, mit SO_2 gesättigte 6 n Salzsäure schlecht, weil auf Zusatz von Thioharnstoff alsbald Schwefelabscheidung eintritt und die erhaltene Farbe rasch verblaßt. Dagegen bewährt sich eine Absorptionslösung von Thioharnstoff in 6 n Salzsäure. — *Ausführung für Bleireguli.* Man bringt die Einwaage von etwa 40 g Bleiregulus mit einem Gehalt von etwa 500 μg Osmium in den 1 Liter-Destillierkolben des in Abb. 1 wiedergegebenen Apparates, beschickt die erste als Tropfenfänger dienende Vorlage mit 100 ml Wasser, die folgenden Absorptionsvorlagen nacheinander mit 100, 50, 50 ml 6 n Salzsäure, der je 2 g Thioharnstoff (bei Anwesenheit größerer Osmiummengen 6, 6 und 2 g Thioharnstoff) zugesetzt werden. Der Tropfenfänger und die zwei ersten Absorptionsvorlagen werden zu Beginn der Destillation mit Eis gekühlt. Durch die Apparatur wird ein Luftstrom (4—5 Blasen/sec) gesaugt. Nach Zusatz von 80 ml 72%iger Perchlorsäure aus dem Vorratsgefäß löst sich die Probe in 45 bis 60 min unter starker Gasentwicklung. Man entfernt dann das Eisbad unter den Vorlagen, erhitzt zunächst 5—10 min mäßig, setzt weitere 20 ml Perchlorsäure zu und kocht dann 20—30 min. Die Lösung in der ersten Vorlage verfärbt sich dabei

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1608 (1952). Univ. Toronto, Ontario, Canada.

von Rot über Schwarzrot zu hellem Orange. Die nachfolgenden Vorlagen zeigen selten eine Färbung. Nach beendeter Destillation spült man den Inhalt der Vorlagen mit insgesamt 75 ml n Salzsäure in einen 2 Liter-Meßkolben, ergänzt mit 6 n Salzsäure zur Marke und läßt über Nacht stehen, wobei sich die Hellorangefärbung in das tiefe Magentarot des Osmium-Thioharnstoffkomplexes umwandelt. Die Messung erfolgt in einer 150 mm-Küvette bei 480 mμ gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien. Zur Aufstellung der Eichkurve destilliert man gewogene Mengen Ammoniumbromoosmat unter den gleichen Bedingungen. — *Gravimetrisches Verfahren.* Man verdünnt eine passende Menge der n salzsauren Osmiumlösung mit Wasser auf 100 ml, erhitzt zum schwachen Sieden, gibt 3—4 Tropfen einer Lösung von 80 mg Thionalid in 15 ml 95%igem Äthanol zu und läßt die restliche Reagensmenge unter weiterem Kochen im Verlauf von 1 Std zutropfen. Man hält noch 2 Std im schwachen Sieden und stellt dann 2 Std lang auf ein kochendes Wasserbad, wobei sich der braune Niederschlag zusammenballt. Hierauf filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht unter Dekantation mit je 25 ml warmer 0,2 n Salzsäure, erhitzt nach 4maligem Waschen Tiegel samt Niederschlag im Glührohr im Wasserstoffstrom zuerst gelinde, dann stärker und schließlich 2 Std lang zur vollen Glut. Der Niederschlag geht dabei unter Entwicklung eines sehr unangenehmen Geruches und Verfärbung in Osmiumschwamm über, der nach dem Auskühlen gewogen wird. Zur Prüfung auf Reinheit verflüchtigt man das Osmium durch Glühen an der Luft und bringt den etwa verbleibenden Rückstand im Wasserstoffstrom zu konstantem Gewicht. Die Resultate sind bei Anwendung von etwa 5 mg Osmium auf $\pm$ 0,3% reproduzierbar. H. Zellner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Zur Bestimmung von chlorierten o-Kresolen in Wasser verwendet K. Gardner[1] eine Modifikation des Verfahrens von M. B. Ettinger und C. C. Ruchhoft[2], das auf der Farbmessung des mit Gibbsschem Reagens entstandenen blauen Indophenolfarbstoffs nach Extraktion mit n-Butylalkohol beruht. Nach den Versuchen von Gardner besteht im Konzentrationsbereich $0-300 \cdot 10^{-3}$ m bei Verwendung von Ilford-Filtern Nr. 607 oder 608 lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration. Die chlorierten Produkte (4-Chlor-o-kresol, 6-Chlor-o-kresol, 4,6-Dichlor-o-kresol) zeigen ähnliche Absorptionsverhältnisse, die ihrerseits wieder der Absorption von o-Kresol selbst ähneln. Allerdings ist das Absorptionsband der chlorierten Produkte gegenüber o-Kresol nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Man findet mit dem Verfahren die Gesamtmenge an chlorierten Kresolen plus Phenol auf $\pm$ 10% genau. — *Reagens nach* H. D. Gibbs[3]. Man löst 0,1 g 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid in 25 ml Äthanol und verdünnt unmittelbar vor Gebrauch 9 ml der filtrierten Lösung mit Wasser auf 200 ml (Haltbarkeit der verdünnten Lösung nur 10 min). — *Pufferlösung.* Sie enthält im Liter 3,1 g Borsäure, 3,5 g Kaliumchlorid und 30 ml n Natronlauge. 5 ml der Lösung werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit n Lauge auf p_H 9,4 eingestellt. — *Bestimmung.* Man vermischt 200 ml der zu untersuchenden Wasserprobe bei 19 $\pm$ 1° C mit 10 ml

[1] Analyst (London) **77**, 160 (1952). Pest Control Ltd., Harston, Cambridge (England).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 1191 (1948).

[3] J. biol. Chemistry **71**, 445 (1927).

Pufferlösung und 4 ml Gibbsschem Reagens, läßt 16 Std im Dunkeln stehen, extrahiert mit 50 ml n-Butylalkohol und mißt die Farbe in 1 cm- oder 4 cm-Küvetten mit Filter Nr. 607 oder 608. Ein Blindwert mit den Reagenzien ist gleichzeitig durchzuführen. Zur Aufstellung der Eichkurven kann o-Kresol dienen.

H. Zellner.

Den Nachweis und die ungefähre quantitative Bestimmung von Erdölprodukten in Brunnenwasser führen F. Dangl und B. Nietsch[1] mit Hilfe der Fluorescenz im UV-Licht durch. Zur Eichung emulgiert man 0,2 g „Autoöl 12—14/50" E" in 1000 ml erwärmten Leitungswassers. Diese Stammlösung, welche kräftige blaue Fluorescenz besitzt, wird dann in Zehnerpotenzen bis zur letzten mit dem Auge deutlich wahrnehmbaren Meniskusfluorescenz verdünnt. 10^{-6} mg Öl/Liter Wasser können so noch deutlich nachgewiesen werden. Diese Mengen sind auch noch geschmacklich wahrnehmbar. Die Prüfung eines durch Produkte einer Erdöl verarbeitenden Fabrik verunreinigten Brunnenwassers ergab mit Hilfe dieser Eichung eine Menge an öligen Verunreinigungen von 1 : 30000 bis 1 : 40000. Nähere Angaben über die Art der Lichtquelle werden nicht gemacht. J. Eisenbrand.

Für die Identifizierung von Metallen und Legierungen gibt C. T. Wilshaw[2] eine Reihe von Tüpfelproben mit Säuren, Kupfersalzlösungen usw. an, durch die nicht so sehr einzelne Legierungsbestandteile nachgewiesen, als vielmehr die Materialien (Eisen- und Nichteisen-Legierungen) als solche unterschieden werden sollen. Es wird auch ein systematischer Untersuchungsgang eingehend beschrieben. Wegen der vielen Einzelheiten, die dabei zu beachten sind, eignet sich die Arbeit nicht für eine kurze Wiedergabe. Es muß deshalb auf das Original verwiesen werden.

A. Kurtenacker.

Für die Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte (0,01—0,4%) in Bleilegierungen empfehlen L. Silverman und K. Trego[3] ein colorimetrisches Schnellverfahren, bei welchem von Blei durch erschöpfendes Ausschütteln mit Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei p_H 13 getrennt wird. Die Endbestimmung von Cadmium erfolgt durch Farbmessung der beim folgenden Ausschütteln mit Dithizon in Chloroform erhaltenen Lösung. Die Farbe dieser Lösung ist zum Unterschied von der Lösung in CCl_4 beständig. Wenn der Cadmiumgehalt der Legierung so niedrig ist, daß man mit 0,05 g Probe nicht auskommt, ist eine vorhergehende Entfernung des größten Teils von Blei (mit anderen Metallen) durch Elektrolyse oder Sulfatfällung notwendig. Bei ungewöhnlich hohem Zinkgehalt kann auch eine Sulfidtrennung erforderlich sein. — *Ausführung der Schnellmethode.* Man löst 1 g Probe in 50 ml Salpetersäure (1 + 3), bei hohem Zinngehalt unter Zugabe von 1 g Weinsäure, fügt, ohne einen etwaigen Rückstand zu beachten, 0,1 g Amidosulfonsäure zu, verdünnt auf 500 ml und entnimmt höchstens 25 ml bei 0,01—0,4% Cadmiumgehalt, bei höherem Gehalt weniger. In einem 125 ml-Scheidetrichter vermischt man die Probelösung mit der gleichen Menge 10%iger Natronlauge und 1 ml 20%iger wäßriger Seignettesalzlösung. Dann schüttelt man mit je 15 ml 10%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff + 10 ml farblosem CCl_4 so oft aus, bis die organische Schicht nicht mehr rot gefärbt ist, sondern die grüne Dithizonfarbe zeigt. Die in einem zweiten Scheidetrichter vereinigten organischen Auszüge schüttelt man zweimal mit je 5 ml 1:200 verdünnter Salzsäure und 10 ml Wasser aus, sammelt die wäßrigen Schichten und verwirft die grünen nichtwäßrigen Schichten. Die wäßrigen Phasen versetzt man im

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 333 (1952). Hochschule f. Bodenkultur, Wien.

[2] Metallurgia (Manchester) **45**, 102 (1952).

[3] Analyst (London) **77**, 143 (1952). North Amer. Aviation Inc., Downey, Calif. (USA).

Scheidetrichter mit 1 ml Rochellesalzlösung und 30 ml 10%iger Natronlauge. Jetzt schüttelt man mit 25 ml 10%iger Dithizonlösung in Chloroform wie zuvor wiederholt erschöpfend aus, bis die untere nichtwäßrige Schicht nicht mehr rot, sondern gelbgrün gefärbt ist und sammelt die roten nichtwäßrigen Anteile in einem Scheidetrichter, wo sie mit je 15 ml 2%iger Natronlauge (p_H 13,5) zweimal ausgeschüttelt werden. Die roten, nichtwäßrigen Schichten zieht man in einen 100 ml-Meßkolben ab und füllt mit Chloroform zur Marke auf. Nach 10 min mißt man im Photometer unter Benützung eines Grünfilters vom Schwerpunkt bei 520 mμ und entnimmt den Cadmiumgehalt einer Eichkurve, die mit gleichartig behandelten Cadmiumnitratlösungen gewonnen wird. — Durch *vorausgehende Elektrolyse* der wie oben bereiteten salpetersauren Lösung von 1 g Probe bei 6 V und 2 Amp zwischen Platinelektroden, wobei man den Flüssigkeitsspiegel alle 10 min etwas erhöht, bis sich kein schwarzer Niederschlag mehr zeigt, entfernt man die Hauptmenge der Begleitmetalle Ag, Cu, Pb, Bi, worauf man das Filtrat wie oben weiterbehandelt. — Zur *Sulfattrennung* versetzt man die salpetersaure, 0,1 g Amidosulfonsäure enthaltende Lösung von 1 g Probe tropfenweise mit 10 ml 10%iger *Schwefelsäure* unter fortwährendem Rühren, filtriert nach dem Kühlen, verwirft den zweimal mit 10%iger Schwefelsäure gewaschenen Niederschlag und verfährt weiter wie oben.

H. Zellner.

Die Bestimmung von Nickel (0—0,02%) und Mangan (0—1,0%) in Uran wird von J. Haslam, F. R. Russell und N. T. Wilkinson[1] mit guter Genauigkeit in der Weise durchgeführt, daß nach dem Auflösen in Salpetersäure und nach dem Abscheiden der Kieselsaure (nur bei Manganbestimmung notwendig) die Metalle der Kupfer-Arsengruppe mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung abgeschieden und im Filtrat nach Verkochen von H_2S Nickel und Mangan in Gegenwart von Eisen mit Natriumcarbonat ausgefällt werden. Nach Auflösen dieses Niederschlages in Säure wird Nickel colorimetrisch (Hypobromit-Dimethylglyoximmethode) und Mangan (nach erfolgter Oxydation zum Permanganat) mit Eisen(II)-lösung titrimetrisch bestimmt. *Gereinigte Natriumcarbonatlösung.* 70 g Na_2CO_3 werden in 300 ml Wasser gelöst und nach Zusatz von 100 ml $FeCl_3$-Lösung (1 ml = 0,0001 g Fe_2O_3) und etwas Filterbrei 30 min auf einem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filter mit etwas Wasser ausgewaschen und die Lösung auf 500 ml verdünnt. — *Nickelbestimmung.* 5 g Probe werden in 10 ml konz. Salpetersäure in der Wärme gelöst. Nach Zusatz von 9 ml konz. Schwefelsäure erhitzt man bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln, verdünnt mit Wasser auf etwa 150 ml und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Man erwärmt dann etwa 30 min auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht mit H_2S-gesättigter 2%iger Schwefelsäure. Aus Filtrat und Waschflüssigkeit wird der Schwefelwasserstoff verkocht; dann fügt man einige ml Bromwasser zu, verkocht den Überschuß und verdünnt die abgekühlte Lösung im Meßkolben auf 200 ml. 50 ml werden abpipettiert und der Eisengehalt dieser Menge mit $FeCl_3$-Lösung (1 ml = 0,0001 g Fe_2O_3) auf 0,0010 g eingestellt. Anschließend verdünnt man auf 100 ml, setzt in der Kälte 50 ml gereinigte Natriumcarbonatlösung zu, dampft auf etwa 80 ml ein, setzt 70 ml heißes Wasser zu, dampft erneut auf etwa 80 ml ein, läßt über Nacht stehen, filtriert nach Zusatz von etwas Filterbrei und wäscht mit 2%iger gereinigter Na_2CO_3-Lösung. Dieses Filtrat wird reserviert. Rückstand und Filterbrei spült man mit etwa 10 ml Wasser in das Fällungsbecherglas zurück, erhitzt mit 2 ml konz. Salpetersäure, filtriert, behandelt den Filterbrei erneut mit 10 ml Wasser und 1 ml konz. Salpetersäure, filtriert wieder und wäscht gut mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten werden im 100 ml-Becherglas zur Trockene

[1] Analyst (London) **77**, 464 (1952). Imper. Chem. Ind., Ltd., Northwich, Cheshire (England).

eingedampft und der Rückstand wird unter leichtem Erwärmen mit 0,5 ml n Salzsäure gelöst. Nach Überspülen in ein 100 ml-Meßkölbchen setzt man 5 ml 30%ige Seignettesalzlösung, 2 ml gesättigtes Bromwasser, 1 ml Ammoniaklösung (1:2) und, nach einer Wartezeit von 5 min, 2 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung zu und photometriert anschließend unter Verwendung von Grünfilter. Nach Abzug eines gleichzeitig bestimmten Blindwertes wird der Nickelgehalt von einer Eichkurve abgelesen. Ist der Nickelgehalt der Uranprobe verhältnismäßig groß (über 0,003%), so gibt man zu dem oben erwähnten reservierten Filtrat nochmals 0,0010 g Eisen und bestimmt auch hier nach der gleichen Vorschrift das Nickel. — *Mangan-bestimmung.* Man löst 5 g Probe in 20 ml konz. Salpetersäure, verdampft zur Trockene raucht 2 mal mit je 10 ml konz. Salzsäure ab und erhitzt über Nacht im Trockenschrank auf 120° C. Nach dem Aufnehmen mit 5 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser filtriert man die Kieselsäure ab, wäscht zunächst mit 5%iger Salzsäure, dann mit heißem Wasser, verascht das Filter und raucht mit Schwefelsäure-Flußsäure ab. Der Rückstand wird mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Die weitere Behandlung der Filtrate mit H_2S und Bromwasser erfolgt wie oben. Man füllt auf 250 ml auf und verwendet 50 ml zur weiteren Analyse. Wenn nicht ohnedies genug Eisen vorhanden ist, bringt man mit obiger $FeCl_3$-Lösung auf 0,002 g Eisengehalt, setzt 50 ml gereinigter Na_2CO_3-Lösung zu, behandelt bis zum Filtrieren und Auswaschen wie oben und erhitzt anschließend Filter samt Niederschlag im Fällungsbecherglas mit 5 ml konz. Salpetersäure und 10 ml Wasser. Man filtriert wieder, wäscht zuerst mit 10 ml heißer 30%iger Salpetersäure und dann mit heißem Wasser, engt das Filtrat (etwa 150 ml) auf 50 ml ein, kühlt und erhitzt nach Zusatz von 0,5 g Natriumbismutat zum Sieden. Die Lösung wird mit etwas SO_2-Wasser entfärbt, der Überschuß an SO_2 verkocht und nach Abkühlen und Zusetzen von 10 ml konz. Salpetersäure und 0,5 g Natriumbismutat 1 Std im Dunkeln aufbewahrt. Die Lösung wird durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4 (behandelt mit $KMnO_4$-Lösung, dann mit 20%iger Salpetersäure und anschließend mit Wasser) filtriert und der Rückstand mit wenig 3%iger Salpetersäure ausgewaschen. Zu dem Filtrat (etwa 80 ml) gibt man nun einen Überschuß von 2—3 ml 0,02 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und titriert mit 0,02 n $KMnO_4$-Lösung in bekannter Art zurück. H. Schmidt.

Mikrochemische Analysenmethoden für Eisen- und Nichteisenlegierungen beschreiben G. W. C. Milner und W. R. Nall[1]. Es werden ausführliche Vorschriften für die *Bestimmung von Blei und Vanadin im Stahl*, für *die Bestimmungen Nickel, Mangan, Eisen, Kupfer und Silicium in Aluminiumlegierungen* und für *die Bestimmung von Antimon in Weißmetallen* angegeben. Die notwendigen photometrischen Messungen geschahen mit einem Spekker-Absorptiometer. *Ausführung: Bestimmung von Blei* (bis 0,4%) *im Stahl.* Man löst 10 mg Probe in 0,8 ml Salzsäure (1,16) in einem Mikrokölbchen durch vorsichtiges Erwärmen, oxydiert mit 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, verkocht den Überschuß und spült die Lösung mit 10 ml Wasser in einen kleinen Scheidetrichter. Nach Zufügen von 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 5 ml 10%iger Kaliumnatriumtartratlösung und 3 Tropfen Thymolblauindicator neutralisiert man mit Ammoniak bis zum Farbumschlag von Gelb nach Grün, setzt 65 ml Tarnlösung [500 ml Ammoniak (1 : 1) + 100 ml 1%ige Natriumsulfitlösung + 50 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung] zu und mischt. Dann gibt man 5 ml 0,006%ige Dithizonlösung in Chloroform zu, schüttelt 30 sec kräftig und läßt nach Trennung der Phasen den Chloroformextrakt in einen 25 ml-Meßkolben ab. Die Extraktion wird 3 mal mit 5 ml und 1 mal mit 2 ml Dithizonlösung wiederholt, anschließend wird mit 2 ml Chloroform der Scheidetrichter

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 420 (1952). Bragg Lab., Sheffield (England).

nachgewaschen; alle Extrakte werden im 25 ml-Meßkolben vereint und mit Chloroform zur Marke aufgefüllt. Nach dem Filtrieren durch ein kleines trockenes Filter mißt man in einer 20 mm-Küvette gegen einen Blindansatz bei Blaugrünfilter (490 mμ, Ilford 603). Die Eichkurve unter Zusatz von reinstem Eisen mit 0—4 ml Bleitestlösung (1 ml = 10 μg Pb) wird unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Beleganalysen mit Standardstahlproben ergaben einen maximalen Fehler von ± 10% des Sollwertes. Störungen durch andere Legierungsbestandteile traten nicht auf. — *Bestimmung von Vanadin* (bis 1%) *im Stahl.* 15 mg Einwaage werden in 2 ml 1 : 4 verdünnter Spekker-Säure[1] gelöst, mit 3 Tr. konzentrierter Salpetersäure oxydiert, bis zum Rauchen erhitzt und auf 15 ml aufgefüllt. 1,0 ml Abnahme wird für die Vanadinbestimmung verwendet, der Rest für andere Bestimmungen aufgehoben. Zur 1 ml-Abnahme gibt man 1,0 ml 30%ige Schwefelsäure und 0,1 ml 0,01 n Eisen(II)-sulfatlösung (in 1%iger Schwefelsäure) und fügt solange 0,03%ige Permanganatlösung zu, bis die Rosafärbung bestehen bleibt. Der Überschuß wird nach Zusatz von 0,5 ml 10%iger Harnstofflösung mit 1 Tr. 0,5%iger Natriumnitritlösung reduziert. Hierauf setzt man 2,0 ml 70%ige Phosphorsäure zu, mischt gut, versetzt mit 0,5 ml 0,01%iger Dimethylnaphthidinlösung (in Eisessig), läßt 5 min stehen und mißt gegen einen Blindansatz bei Grünfilter (546 mμ) die Rotfärbung. Die Eichkurve wird unter Zusatz von reinstem Eisen mit 0—10 ml Ammoniumvanadattestlösung (1 ml = 15 μg V) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Beleganalysen der verschiedenen Standard-Stahlproben ergaben einen maximalen Fehler von ± 2% des Sollwertes. — *Analysenverfahren für Aluminiumlegierungen.* Eine Stammlösung wird bereitet, indem man 10 mg Einwaage mit 0,5 ml 40%iger Natronlauge in einem kleinen Pyrexbecher bei schwacher Wärme löst, bis zur Syrupdicke vorsichtig eindampft, 1 ml konzentrierte Salpetersäure zufügt, bis zur völligen Klärung erwärmt, kühlt und auf 10 ml auffüllt. *Kupferbestimmung* (bis 5%). Man versetzt 0,5 ml Stammlösung mit 2,5 ml Gummi-Citrat-Ammoniakmischung (Mischung von 56 ml 50%iger Citronensäurelösung, 39 ml Wasser, 85 ml 17 n Ammoniak und 20 ml 2%iger Gummiarabicumlösung), 1 ml Wasser und 1 ml 0,5%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, mischt und mißt gegen Blindansatz in einer 30 mm-Küvette bei Violettfilter (400 mμ). Die Eichkurve wird unter Zusatz von reinstem Aluminium mit 0—2 ml Kupfertestlösung (1 ml = 100 μg Cu) für den Bereich bis 2% Kupfer aufgestellt. Für den 5%-Bereich verwendet man 0—5 ml Testlösung, füllt auf 10 ml auf, entnimmt 0,5 ml und füllt wieder auf 10 ml auf. Die Messung erfolgt in einer 10 mm-Küvette. *Nickel.* 0,5 ml Stammlösung werden mit 2 ml 0,00625 n Jodlösung und 2,5 ml Ammoncitrat-Dimethylglyoximreagens versetzt und gut umgeschüttelt. Das Reagens wird erhalten, indem man eine Lösung von 40 mg Dimethylglyoxim in 32 ml 17 n Ammoniak vorsichtig unter Kühlen einer Lösung von 14 g Citronensäure in 54 ml Wasser zufügt. Man mißt gegen Blindansatz in einer 30 mm-Küvette bei Blaufilter (430 mμ). Die Eichkurve wird unter Zusatz von Reinstaluminium mit steigenden Mengen Nickeltestlösung für die Bereiche bis 1% und 5% aufgestellt. Die Korrekturkurve für Kupfergehalte bis 5% wird durch Zusatz entsprechender Mengen Kupfertestlösung zur Nickellösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Eisen* (bis 1%): 2,0 ml Stammlösung werden mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 1 ml 25%iger Natriumacetatlösung, 0,5 ml 1%iger Kaliumcyanidlösung und 0,5 ml 0,2%iger Nitroso-R-salzlösung versetzt, indem man nach jedem Zusatz sorgfältig durchschüttelt. Die Messung wird in einer 30 mm-Mikroküvette bei Gelbfilter (580 mμ) gegen einen Blindansatz durchgeführt. Die Eichkurvenaufstellung erfolgt unter Zusatz von Reinstaluminium mit Eisentestlösung unter den gleichen Bedingungen. — *Mangan* (bis 1%): 2,5 ml Stammlösung werden mit 2 ml Mischsäure (25 ml konzentrierte

[1] Vgl. diese Z. **128**, 348 (1948).

Salpetersäure, 25 ml konzentrierte Phosphorsäure und 25 ml Wasser) und 2 ml 7,5%iger Kaliumperjodatlösung (in 25%iger Schwefelsäure) erhitzt bis die Permanganatfarbe erscheint, danach noch einige Minuten und bis zur völligen Entwicklung der Färbung weiter gekocht. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf 5 ml auf und mißt in einer 30 mm-Mikroküvette bei Grünfilter (546 mμ) gegen eine Parallelprobe, die man nach der Oxydation und dem Auffüllen auf 5 ml mit 1 Tr. 2%iger Natriumnitritlösung reduziert hat. Die Eichkurve wird unter Zusatz von Reinstaluminium mit Mangantestlösung aufgestellt, die man aus reinstem Kaliumpermanganat durch Reduktion mit schwefliger Säure hergestellt hat. — *Silicium* (bis 6%): 10 mg Einwaage werden im Platintiegel mit 1 ml 40%iger Natronlauge vorsichtig gelöst und dann langsam bis zur dicken Paste eingedampft. Nach dem Abkühlen gibt man 2,25 ml 40%ige Salpetersäure tropfenweise unter Umrühren mit einem Platinspatel zu, spült in einen 10 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser auf. 0,5 ml dieser Lösung versetzt man mit 2,0 ml Wasser, 1,0 ml 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung und läßt 10 min stehen. Danach gibt man 1 ml 3,5%ige Oxalsäurelösung und unmittelbar darauf 0,5 ml 3%ige Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zu und mißt in einer 30 mm-Mikroküvette bei Gelbfilter (580 mμ) gegen einen Blindansatz. Bei Gehalten über 1,5% Si verdünnt man die Lösung und verwendet 10 mm bzw. 5 mm-Küvetten. Eichkurven werden bis 1,5% und 6% unter Zusatz von Reinstaluminium mit Siliciumtestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die Testlösung wird durch Aufschluß von reinstem Siliciumdioxyd mit Natriumcarbonat und entsprechender Verdünnung gewonnen. Beleganalysen mit Aluminiumstandardlegierungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit den makrochemisch gefundenen Werten. — *Bestimmung von Antimon* (bis 8%) *in Weißmetall*: 10 mg Einwaage (für Gehalte über 2%), sonst 25 mg löst man mit 1 ml Schwefelsäure (1 : 1) und erhitzt bei bedecktem Becherglas 30 min kräftig zum Rauchen. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml Tartrat-Bromidlösung zu (0,4 g Natriumtartrat und 0,1 g Kaliumbromid in 100 ml Wasser) und 4 Tr. α-Napthoflavonindicator (20 mg in 10 ml absolutem Alkohol) zu und titriert aus einer Mikrobürette mit 0,1 n Bromatlösung unter gutem mechanischem Rühren bis zur Braunfärbung des Indicators. Eine Blindwerttitration ist auszuführen und abzusetzen. Beleganalysen mit Standardweißmetallproben zeigten einen maximalen Fehler von $\pm$ 8% vom Sollwert. — Es wird ferner über eine *Mikrozinnbestimmung in Weißmetall* kurz berichtet. Eine 15 mg-Einwaage wird mit Salzsäure gelöst, mit einer Nickelspirale in inerter Atmosphäre reduziert und die Lösung mit 0,02 n Jodlösung unter Stärkezusatz titriert. Genauere Angaben hierüber wurden nicht gemacht. H. Pohl.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phosporsäure mit Ammoniumvanadatmolybdat ergänzen S. Gericke und B. Kurmies[1] ihre frühere Mitteilung[2] durch eine Arbeitsvorschrift zur *Phosphorsäurebestimmung in Pflanzensubstanzen*. 5—10 g Trockensubstanz bzw. eine entsprechende Menge Frischsubstanz werden in einer Schale 1 Std lang bei 500—550° C verascht, der Rückstand wird mit 1—2 g gepulvertem Ammoniumnitrat gut vermischt und nochmals geglüht, wobei das Abbrennen der Kohlenreste beobachtet werden muß und die Temperatur wegen der Gefahr des Verpuffens nicht zu hoch gehen soll. Nach dem Abbrennen läßt man die Schalen noch etwa 10 min bei 500—550° C im Glühofen. Nachher wird der abgekühlte und mit einigen Tropfen Wasser befeuchtete Rückstand mit 10 ml Salpetersäure (1 : 2) kurz aufgekocht, wobei die Pyrophosphate in Orthophosphate verwandelt werden. Die mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung wird im Meßkolben auf 250 ml auf-

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **59**, 235 (1952). Landwirtschaftl. Versuchsanstalt d. Thomasphosphaterzeuger, Essen-Bredeney.

[2] Gericke, S., und B. Kurmies: diese Z. **137**, 15 (1952).

gefüllt. In einem aliquoten Teil wird die colorimetrische Bestimmung nach der früher angegebenen Vorschrift durchgeführt. H. KURTENACKER.

Die direkte Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat gibt nach E. A. EPPS[1], ferner nach W. H. MACINTIRE, W. M. SHAW und J. L. HARDIN[2] wegen der Störungen durch Citrat keine guten Resultate. H. R. ALLEN, ELIZABETH SWIFT, R. HAYS und Z. F. KAUFMAN[3] stellen aber fest, daß das Verfahren brauchbar wird, wenn man die übliche Einwaage von 0,1 g Probe auf die Hälfte verkleinert und dadurch auch die Konzentration des Citrat-Ions herabsetzt. Ammoniumphosphormolybdat fällt dann quantitativ aus und die Titration mit Alkalilauge gibt richtige Werte. Die Methode eignet sich nur für Orthophosphat. Für Calciummetaphosphat und für organische Materialien ist sie nicht anwendbar. *Ausführung für gemischte Düngemittel und Superphosphate*: Man schüttelt 1 g Probe mit 50 ml Wasser 10 min im Schüttelapparat, gibt 5 ml konzentrierte Salpetersäure in eine 1000 ml fassende Filterflasche und filtriert unter Saugen durch ein 9 cm-Filter, das in einem HIRSH-Trichter auf die Filterflasche aufgesetzt ist. Man wäscht mit Wasser bis zu einem Volumen von 125 ml und digeriert den unlöslichen Teil, wie in der A.O.A.C.-Methode für citratunlösliche Phosphorsäure vorgeschrieben ist, 1 Std lang mit 100 ml neutraler Ammoniumcitratlösung bei 65° C. Hierauf filtriert man in die Flasche, welche den wasserlöslichen Anteil enthält, wäscht mit Wasser von 65° C bis zu einem Gesamtvolumen von 450 ml und füllt dann in einem 500 ml-Meßkolben zur Marke auf. 25 ml der Lösung versetzt man in einem 250 ml-ERLENMEYER-kolben mit 30 ml der A.O.A.C.-Molybdatlösung (ohne die besonders zugesetzte Salpetersäure), erwärmt auf 30—35° C, schüttelt 30 min auf dem Schüttelapparat, filtriert und titriert unter Anwendung von 0,3240 n Alkalilauge und 0,3240 n Salpetersäure nach der A.O.A.C.-Vorschrift. — Das Verfahren ist beträchlich kürzer als die offizielle Methode. W. GRÜTZ.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Boden schließt J. W. MUIR[4] die Bodenprobe mit Natriumcarbonat auf und überführt die Phosphorsäure im wäßrigen Auszug in Molybdänblau. Der störende Einfluß der Kieselsäure wird durch Einstellen einer bestimmten Acidität unter Zuhilfenahme von Weinsäure ausgeschaltet. 0,06—0,30 mg P_2O_5 (entsprechend mehr als 0,06% P_2O_5-Gehalt im Boden) können nach diesem Verfahren mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. — *Ausführung.* 0,5 g gesiebter Boden (lufttrocken) wird mit 2—4 g wasserfreier Soda in einem Platintiegel gemischt, mit einer Schicht reiner Soda bedeckt, und erst vorsichtig, dann stark etwa 10 min erhitzt. Nach Abkühlung wird die Schmelze mit 150 ml heißem Wasser 2 Std auf dem Wasserbade behandelt, auf 250 ml aufgefüllt und durch zwei- bis dreimaliges Absaugen durch ein Papierfilter klar gefiltert. Von dem Filtrat wird ein aliquoter Teil (höchstens 50 ml) mit 150 ml Wasser verdünnt und mittels verdünnter Schwefelsäure (1:9) gegen Dinitrophenol als Indicator neutralisiert. Man säuert dann mit 10 ml 2%iger Weinsäurelösung an, versetzt mit 5 ml 2%iger Natriummolybdatlösung, die 160 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthält, und 5 ml 2%iger wäßriger Hydrazinsulfatlösung und erhitzt zum Sieden. Wenn die Farbe nicht in 1 min erscheint, werden unter Kühlung nochmals 5 ml Hydrazinsulfatlösung zugefügt. Nach Auffüllen auf 200 ml wird in der 4 cm-Küvette unter Verwendung eines Rotfilters (Ilford Nr. 608) photometriert und mit

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1062 (1950); vgl. diese Z. **135**, 225 (1952).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 143 (1938).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 764 (1952). Kentucky Agric. Exper. Stat., Lexington, Ky. (USA).

[4] Analyst (London) **77**, 313 (1952). The Macaulay Inst. f. Soil Res. Craigiebuckler, Aberdeen (England).

Standardlösungen von KH_2PO_4 verglichen. Die Farbe hält sich 24 Std. Die Resultate stimmen mit der gravimetrischen Methode von ROBINSON[1] zufriedenstellend überein. W. GRÜTZ.

Zur Chlorbestimmung in festen Brennstoffen eignet sich, wie A. SEUTHE[2] auch bereits früher[3] berichtet hatte, die Verbrennung im Sauerstoffstrom. Neben der acidimetrischen Schwefelsäurebestimmung kann in der vorgelegten Wasserstoffperoxydlösung das gebildete Chlor-Ion auf Grund der bekannten Umsetzung:

$$Hg\,CNOH + NaCl = Hg\,CNCl + NaOH$$

durch Titration bestimmt werden[4]. *Durchführung.* Man verbrennt 0,5—1 g der Brennstoffprobe im Verbrennungsrohr bei 1250° C, gegebenenfalls unter Einschieben des Schiffchens bis zur Mitte des Rohres, leitet Sauerstoff in einer Geschwindigkeit von 60 l/Std hindurch und fängt in dem früher[2] beschriebenen Absorptionsgefäß mit Aufsatz auf. Das Gefäß enthält 60 ml, der Aufsatz 40 ml 1%iger Wasserstoffperoxydlösung. Nach Beendigung der Verbrennung (Verschwinden der Nebel im Absorptionsgefäß) wird der Inhalt des Aufsatzes und des Gefäßes mit 0,05 n Natronlauge gegen Mischindicator titriert. Dann versetzt man mit 10 ml kalt gesättigter Quecksilberoxycyanidlösung und titriert mit 0,05 n Schwefelsäure. Ist die Substanz sehr zersetzlich, muß die Verbrennung vorsichtig mit 0,25 g Einwaage durchgeführt werden. — Das Verfahren eignet sich für NaCl-Gehalte zwischen 0,15 und 0,25%, wie Beleganalysen an Kohlen verschiedener Herkunft zeigen. H. KURTENACKER.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Calcium in 0,5 ml Serum schlagen A. C. KIBRICK, DORIS PALMER und S. SKUPP[5] die Fällung als Calciumoxalat vor und anschließend die Oxydation mit Cer(IV)-sulfat. Das überschüssige Cer(IV)-sulfat kann colorimetrisch bestimmt werden und aus der Extinktionsdifferenz gegen einen Leerwert läßt sich die Calciummenge berechnen. Im Vergleich mit der Permanganattitration ergeben sich fast identische Werte.

H. RODECK und E. LINDGEN[6] geben zu ihrer früher beschriebenen *Calciumbestimmung im Blutserum*[7] eine Richtigstellung, die die Art der Berechnung betrifft. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber im Urin vereinfachten D. M. BUIS und H. JANSEN[8] ihr früher beschriebenes Verfahren[9], bei welchem das Quecksilber mit Kupferpulver niedergeschlagen, dann in Salpetersäure gelöst und schließlich durch Mischfarbencolorimetrie bestimmt wird[10]. Gegenüber früher wird die Kupfermenge herabgesetzt, man muß dann den Kupferniederschlag nicht chlorfrei waschen und erspart dadurch viel Zeit. — *Ausführung.* Man versetzt den angesäuerten Urin mit 50 mg Kupferpulver, läßt 12 Std stehen, gießt die Flüssigkeit

[1] United Staates Dep. of Agric., Circular Nr. **139**, 13 (1939).
[2] Brennstoff-Chem. **34**, 241 (1953).
[3] SEUTHE, A.: Glückauf **75**, 909 (1939).
[4] VIEBÖCK, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 493 (1932); vgl. diese Z. **99**, 156 (1934).
[5] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **76**, 115 (1951). Bronx Hospital, New York.
[6] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 187 (1952).
[7] RODECK, H., u. E. LINDGEN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **288**, 40 (1951); vgl. diese Z. **135**, 314 (1952).
[8] Pharmac. Weekbl. **87**, 789 (1952) [Holländisch]. Univ. Amsterdam.
[9] BUIS, D. M., und H. JANSEN: Pharmac. Weekbl. **86**, 359 (1951).
[10] Vgl. H. FISCHER und G. LEOPOLDI: diese Z. **103**, 249 (1935).

durch ein Filter und löst das Metallpulver im Filter in 4 n Salpetersäure. Aus der Lösung wird das anwesende Quecksilber mit kleinen Anteilen Dithizonlösung (6 mg in 100 ml CCl_4) ausgeschüttelt und das Ausschütteln so oft wiederholt, bis der Extrakt nicht mehr von Quecksilber orange sondern 3mal hintereinander von Cu^{II}- — Cu^{I}-Dithizonat braun gefärbt ist. Die vereinigten Extrakte werden mit 20 ml Wasser gewaschen und dann nach F. J. Reith und C. P. van Dijk[1] mit 0,5 ml Permanganatlösung (1:1000) und 15 ml n Schwefelsäure kräftig ausgeschüttelt, wodurch die CCl_4-Lösung farblos oder schwach gelb wird. Zur Beseitigung des Permanganatüberschusses fügt man etwa 0,5 ml schwefelsaure NH_2OH-Lösung (s. u.) bis zum Verschwinden der Braunfärbung zu. Das Quecksilber und eine Spur Kupfer sind nun in der wäßrigen Phase. Um auch die letzten Reste Quecksilber zu erfassen, wiederholt man die Behandlung der CCl_4-Phase mit Permanganatlösung. In den vereinigten schwefelsauren Lösungen kann Quecksilber direkt mischcolorimetrisch bestimmt werden. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 50 mg Kupferpulver in 10 ml 4 n Salpetersäure, die man mit Dithizonlösung einmal ausschüttelt. Der Extrakt wird wie oben mit Permanganat behandelt, und die schwefelsaure Lösung wird nach Zufügen einer gemessenen Menge Dithizonlösung mit einer bekannten Quecksilberlösung bis zur Farbgleichheit mit der zu bestimmenden Lösung titriert[2]. Hydroxylaminlösung: Man versetzt eine Lösung von 25 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 100 ml Wasser mit 85 ml 4 n NaOH-Lösung, schüttelt mit kleinen Anteilen Dithizonlösung aus, bis diese nicht mehr verfärbt wird, dann mit reinem CCl_4, bis dieses farblos bleibt, filtriert, fügt 120 ml 3 n Schwefelsäure zu, filtriert nochmals und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. A. Kurtenacker.

Die Bestimmungsmethoden von Thiocyanat im Blutserum sind wegen mangelnder Empfindlichkeit oder Spezifität nicht befriedigend. K. F. Stoa[3] hat die Brompyridinmethode von W. N. Aldridge[4] so verfeinert, daß bei der Messung im Beckman-Spektrophotometer eine zuverlässige Bestimmung möglich ist. Die Messung erfolgt bei 510 mμ, dem Absorptionsmaximum. Das überschüssige Brom wird durch Kaliumarsenit in möglichst geringem Überschuß entfernt. Die entwickelte Farbe ist nicht stabil, sondern muß in dem Zeitraum von 24 ± 3 min abgelesen werden. Die Eichkurve gehorcht bis 1,2 mg% dem Beerschen Gesetz. Verglichen mit der Ferrichlorid- oder der Kupferpyridinmethode zeigt sich, daß die Brompyridinmethode mindestens 4fach empfindlicher ist. HCN gibt dieselbe Reaktion, doch ist mit seiner Anwesenheit im Blut nicht zu rechnen. Es kann überdies durch einen Luftstrom entfernt werden, wobei die SCN^--Werte nicht beeinflußt werden. Der Verf. gibt folgende Vorschrift: 1 ml Serum wird durch 3 ml 5%ige Trichloressigsäure enteiweißt, 1 ml Filtrat mit 0,1 ml Bromwasser und nach Schütteln mit 0,1 ml 3%iger Kaliumarsenitlösung versetzt. Dann fügt man 3 ml Pyridinreagens (s. u.) zu, läßt 21—27 min stehen und mißt anschließend bei 510 mμ gegen dest. Wasser. Leerwerte mit 1 ml H_2O statt Serum sind zu berücksichtigen. Das Pyridinreagens enthält 0,2 g Benzidinhydrochlorid, 10 ml 10%ige Salzsäure, 25 ml Pyridin mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. K. Hinsberg.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Fructose-1,6-diphosphat (FDP), Hexosemonophosphat (HMP), Adenosintriphosphat (ATP) und Adenosindiphosphat (ADP) kann nach E. C. Slater[5] in Gegenwart der nötigen Fermente, die

[1] Chem. Weekbl. **1940**, 186.

[2] Vgl. H. Fischer und Ce. Leopoldi: diese Z. **103**, 249 (1935).

[3] Scand. J. Chim. Laborat. Invest. **5**, 1 (1953). Univ. Klinik, Bergen (Norwegen).

[4] Analyst (London) **69**, 262 (1944).

[5] Biochemic. J. **53**, 157 (1953). New York Univ. Coll. Med. und Univ. Cambridge, (USA).

nach E. Racker[1] aus Kaninchenmuskel gewonnen werden, so durchgeführt werden, daß man die Extinktionsabnahme von reduziertem Diphosphorpyridinnucleotid (DPN) im Ultravioletten mißt. Bei entsprechender Zusammensetzung des Ansatzes können alle Komponenten einzeln bestimmt werden, da er von den Fermenten nicht angegriffen wird. Voraussetzung ist, daß die benötigten Fermente alle in geeigneter Konzentration vorliegen. Die Darstellung der Muskelpräparate Fraktion A und B wird genau beschrieben, ebenso die Darstellung von Hefehexokinase, Kreatinphosphokinase, Milchsäuredehydrase und der verschiedenen oben genannten Substrate. Es werden weiter bestimmt der anorganische Phosphor, der Gesamtphosphor, der säurelabile Phosphor und die Gesamtmenge an Fructosephosphat. Zur Bestimmung von HDP, HMP, ATP und ADP wird folgender Ansatz gemacht:

Glas Nr.	1	2	3
Glycinglycin 0,25 m, p_H 7,6 . . . . ml	0,3	0,3	0,3
Reduziertes DPN, etwa $8 \cdot 10^{-4}$ m . ml	—	0,3	0,3
Unbekannte Lösung . . . . . ml	—	—	x
Wasser . . . . . ml	2,4	2,1	2,1 − x

Nach ausreichender Mischung wird die Extinktion bei 340 mμ von Ansatz 2 und 3 gegen Ansatz 1 bestimmt. Daraus erhält man durch Multplikation mit $\frac{2,7}{3,0}$ den wirklichen Faktor für Zelle 2 und 3. Zur Zeit 0 werden 3,0 ml Kaninchenmuskel Fraktion 1 allen Gläsern zugesetzt und die Extinktion in kurzen Zeitabschnitten bis zu 20 min lang verfolgt. Sie soll nach 5 − 10 min ein konstantes Minimum erreicht haben, und ist ein Maß für die vorhandene HDP. Wird mit Muskelextrakt B gleichzeitig $MgCl_2$ und ATP zugesetzt, so werden durch den Extinktionsabfall in Zelle 3 HDP + HMP gemessen. Schließlich kann durch Zusatz von Phosphatpuffer, Glucose, NaF und Hexokinase ein System hergestellt werden, durch welches die Hexokinaseaktivität gemessen werden kann. Es wird weiter gezeigt, wie die Methoden miteinander verbunden werden können, so daß eine gleichzeitige Bestimmung der verschiedenen Substrate möglich ist. Eine genaue Anweisung und Beschreibung der Versuche kann im Referat nicht gegeben werden und muß im Original eingesehen werden. Die Methode ist sehr empfindlich und gestattet noch 0,05 Mikromol phosphorylierten Zucker oder energiereiche Phosphatverbindungen zu bestimmen. Die einzigen störenden Substanzen sind Brenztraubensäure und Oxalessigsäure, von denen jedes Molekül halb so stark reagiert wie 1 Mol HDP oder Glycerinphosphorsäure. BTS und Oxalessigsäure müssen mit Hilfe von Milchsäure und Äpfelsäuredehydrogenase gesondert bestimmt werden. Eine Reihe von Präparaten wurde mit der neuen Methode und bewährten chemischen Methoden gleichzeitig bestimmt und eine befriedigende Übereinstimmung gefunden. K. Hinsberg.

Die quantitative Bestimmung der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren im Faecalfett wird von J. H. van de Kamer[2] erneut beschrieben, da die Bestimmung des Schmelzpunktes nur einen ganz rohen Anhalt gibt. Eine entsprechende Menge Fett (150 mg) wird mit alkoholischer 33%iger Kalilauge gekocht und diese alkalische Lösung, die 75% Äthanol enthalten soll, wird 2mal mit 100 ml Petroläther extrahiert, wodurch die neutralen Lipoide entfernt werden. Nach dem Ansäuern, wodurch der Alkoholgehalt auf 60% erniedrigt wird, wird erneut extrahiert und der Petrolätherextrakt zur Entfernung der niederen Fettsäuren mit saurem 25%igem Äthanol ausgeschüttelt. Danach wird ein entsprechender Teil des

[1] J. biol. Chemistry **167**, 843 (1947); **184**, 313 (1950).

[2] Scand. J. Chin. Laborat. Invest. **5**, 30 (1953). Centr. Inst. Nutrit. Res. T.N.O., Utrecht (Holland).

Petroläthers mit 0,1 n alkoholischem Alkali und Thymolblau als Indicator titriert. Die bei der Titration zurückbleibenden Seifen werden durch Destillation von Petroläther und Alkohol befreit, die letzten Spuren durch einen Stickstoffstrom entfernt und in 10 ml 0,2 n $KBrO_3$-KBr-Lösung (27,835 g $KBrO_3$ + 300 g KBr in 5 l) unter Zusatz von 2 ml Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man 4 ml CCl_4 und 3 ml 4 n Salzsäure zu und schüttelt 1 min. Dann gibt man schnell 3 ml n KJ-Lösung zu, schüttelt wieder 1 min und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Ein Leerwert muß in beiden Fällen mitbestimmt werden. Aus den Titrationsergebnissen läßt sich der Gehalt an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren berechnen. Das Extraktionsdiagramm zeigt, daß in 25%igem Äthanol praktisch alle Fettsäuren unter C_5 aufgenommen werden und alle Fettsäuren über C_{12} in Petroläther verbleiben. Der Vergleich mit der WINKLERschen Methode bezüglich der Jodzahlbestimmung ergab in einem weiten Zeitintervall übereinstimmende Werte. K. HINSBERG.

Die Bestimmung von d-Amphetamin in Körperflüssigkeiten wird von R. E. KELLER und W. C. ELLENBOGEN[1] einer Betrachtung unterzogen und folgendes Verfahren vorgeschlagen: 5 ml *Plasma*, 1 ml 2,5 n Natronlauge werden mit 25 ml Benzol, welches 1% Isoamylalkohol enthält, in einer Flasche mit Glasstopfen 20 min mechanisch geschüttelt. Danach wird zentrifugiert, von der Benzolphase soviel als möglich entnommen und 0,5 ml Methylorangereagens (0,5 g in 100 ml Wasser, vor Gebrauch mit dem gleichen Volumen gesättigter Borsäurelösung gemischt) zugegeben. Es bildet sich ein Komplex, der colorimetrisch bestimmt werden kann. Die Mischung wird mechanisch 10 min geschüttelt, die Schichten werden von dem Zentrifugat getrennt, von der Benzollösung werden nur 20 ml entnommen und die Farbe wird mit 1 ml 2%iger Schwefelsäure in absolutem Methylalkohol entwickelt. Man schüttelt mit 3 ml n Salzsäure aus und mißt die wäßrige Phase bei 508 mμ. Bei Zusatzversuchen zwischen 2 und 40 μg d-Amphetaminsulfat im Plasma zeigt sich, daß die Eichkurve aus 2 linearen Stücken von 2—12 μg und von 12—40 μg besteht. Aus Plasma läßt sich die gesamte zugesetzte Menge eluieren. — Vom *Harn* entnimmt man 10 ml, alkalisiert mit 1 ml 2,5 n Natronlauge und schüttelt wie oben mit 25 ml Benzol aus. Nach dem Zentrifugieren entnimmt man möglichst viel von der Benzollösung, versetzt mit 10 ml Boratpufferlösung (p_H 9,2), wodurch der größte Teil von störenden Substanzen (95%) von der Pufferlösung aufgenommen wird, während 82% des Amphetamins in Benzol bleiben. Diese Ausschüttelung ist notwendig, da der Harn einen Leerwert von 25—30 μg zeigt. Bei p_H 9,2 entstehen die geringsten Verluste an Amphetamin; es wird die größte Menge an störenden Substanzen entfernt. Bei peroraler Belastung von 5 mg ist bei Hunden im Blut kein Amphetamin nachweisbar. Bei oraler Belastung sind in der 1. Std 2,5 μg in 5 ml Plasma zu finden. Durch getrennte Untersuchung der femoralen Arterie und der Femoralvene zeigt sich, daß nach intravenöser Belastung im arteriellen Blut viel mehr vorhanden ist als im venösen. Es wird angenommen, daß die Substanz vom Nervensystem gespeichert wird. Durch orale Belastung kann eine Sättigung im Organismus erzielt werden. Im Harn werden nach Verabfolgung von 10 mg im Mittel 37% in 24 Std ausgeschieden. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Glucosamin verwendet W. R. SMITHIES[2] die Reaktion von F. ZUCKERKANDL und F. MESSINER-KLEBERMASS[3], doch wird die Acetylierung in

[1] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **106**, 77 (1952). Smith, Kline and French Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Biochemic. J. **53** (Proc.), XXIX (1953). Rothamsted Experim. Stat., Harpenden, Herts. (England).

[3] Biochem. Z. **236**, 19 (1931); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935).

2 ml Methanollösung mit 3% Essigsäureanhydrid und 0,5% wasserfreiem Natriumacetat durchgeführt. Man läßt 4 Std, besser über Nacht, stehen, neutralisiert mit 0,5 n Na_2CO_3-Lösung und bestimmt das Acetylglucosamin nach W. T. J. Morgan und L. A. Elson[1]. Chondrosamin wird unter den gleichen Bedingungen acetyliert, gibt aber nur ein Fünftel der Farbintensität. Aminosäuren und Zucker stören nicht. Die Methode wurde besonders zur Untersuchung von Pilzmycel gebraucht. K. Hinsberg.

Die Bestimmung von Kreatinin im Plasma und Urin in Gegenwart großer Mengen von Phenolrot kann nach den Angaben von Elizabeth K. Tillson und Grace S. Schuchardt[2] dadurch ausgeführt werden, daß man das Phenolrot durch Zinkstaub in saurer Lösung in die Leukoverbindung überführt, wodurch Kreatinin nicht verändert wird. Das Plasma wird zuerst mit dem 8—18fachen Volumen dest. Wasser verdünnt und dann mit je ½ Vol 0,67 n Schwefelsäure und 10%iger Natriumwolframatlösung enteiweißt. Zu 10 ml des Filtrates gibt man 1 g Zinkstaub und kocht 20 min im Wasserbad, kühlt ab und ergänzt zu dem Ursprungsvolumen. Einem aliquoten Teil des Filtrates gibt man die doppelte Menge alkalischer Pikrinsäure zu, mischt gut und mißt nach 15 min bei 515 mμ. In Gegenwart von 20 mg% Phenolrot werden im Mittel 99,5% Kreatinin wiedergefunden (Einzelwerte 95—104%). Im Harn beträgt die Ausbeute 100—102%. Man kann auch ein zweites Mal mit Zinkstaub reduzieren, ohne Kreatinin zu verlieren, falls die erste Reduktion nicht ausreichend war. K. Hinsberg.

Bei der Bestimmung von Kreatinin in biologischen Flüssigkeiten auf Grund der Reaktion von Jaffe bestehen Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Nach Untersuchungen von R. J. Garner[3] ist dies auf das Nebeneinander von orangerotem Kreatinin-Pikrinsäurekomplex und gelber unveränderter Pikrinsäure zurückzuführen. Das Absorptionsspektrum des Kreatinins, gegen Pikrinsäure gemessen, ändert sich mit wechselnden Konzentrationen sowohl hinsichtlich der Lage des Absorptionsmaximums als seines Intensitätswertes $E^{1\,\%}_{1\,cm}$. Oberhalb 515 mμ fallen aber die Absorptionskurven praktisch zusammen, so daß die Vorschriften der meisten klinischen Modifikationen, bei 520 mμ zu messen, begründet sind. — Die Reaktion der Pikrinsäure mit Kreatinin dürfte allerdings nicht so einfach sein, wie dies von I. Greenwald[4] vermutet wurde. H. Freytag.

Die papierchromatographische Trennung und mikrobiologische Bestimmung der eigenen und zugesetzter Cobalamine in rohem tierischem Material beschreibt H. L. A. Tarr[5]. Er benützt Lactobacillus Leichmannii A.T.C.C. 4797 als Teststamm und das Nährmedium von H. R. Skeggs, H. M. Nepple, K. A. Valentik, J. W. Huff und L. D. Wright[6]. jedoch ohne Nucleotide. Cyanocobalamin (B_{12}) ist in diesem Medium in Gegenwart reduzierender Stoffe instabiler als Hydroxocobalamin (B_{12a}), so daß, um beide Substanzen möglichst quantitativ erfassen zu können, ein rasches Wachstum der Testorganismen notwendig ist. Die sterilisierten wäßrigen Extrakte der zu untersuchenden Produkte wurden in entsprechender Verdünnung der Nährlösung zugegeben. Kontrollen mit Cyano- und Hydroxocobalamin liefen jeweils mit. Es soll nach Möglichkeit dabei im Dunkeln gearbeitet werden. Die

[1] Biochemic. J. **28**, 988 (1934); vgl. dies Z. **105**, 303 (1936).
[2] J. Lab. clin. Med. **41**, 312 (1953). West Point., Pa. (USA).
[3] Nature (London) **170**, 460 (1952).
[4] J. Amer. chem. Soc. **47**, 1443 (1925).
[5] Canad. J. Technol. **30**, 265 (1952). Fisheries Res. Board of Canada, Pacific Fish. Exper. Station, Vancouver (Canada).
[6] J. biol. Chemistry **184**, 211 (1950).

chromatographische Trennung der Cyano- und Hydroxocobalamine von Vitamin-B_{12}-aktiven Desoxypentosiden erfolgte nach der Methode von H. B. Woodruff und J. C. Foster[1]. Um die Lage der Cobalamine auf den Papierstreifen für die anschließende Elution festzulegen, wurde ein Kontrollstreifen auf einen Agarnährboden gelegt, der mit einer Vitamin-B_{12} erfordernden Komponente von Escherichia coli beimpft war. Die Cobalamine wurden nach der Elution einzeln mikrobiologisch bestimmt. Nach den Versuchen der Verf. stimmen die unmittelbar in den Rohextrakten ermittelten und die aus den Eluaten des Chromatogramms erhaltenen Werte gut überein. Ein wesentlich höherer Vitamin-B_{12}-Gehalt wird erhalten, wenn man das biologische Material in *Mercaptobernsteinsäurelösung* autoklaviert. In dem untersuchten tierischen Material (getrocknetes Heringsmehl, Nieren von Lachs und Rindsleber) kommt B_{12} überwiegend als Hydroxocobalamin vor. Es scheint daher zweckmäßig, als Testsubstanz Hydroxocobalamin zu verwenden und die Ergebnisse in den Einheiten dieses Vitamins auszudrücken. Der andere Weg, durch Behandlung mit KCN die Hydroyo- in die Cyano-Verbindung überzuführen und dann letztere als Testsubstanz zu verwenden, ist nach den Untersuchungen der Verf. weniger empfehlenswert, da die Umsetzung, wie aus den Chromatogrammen hervorgeht, nicht vollständig ist. Allerdings wird auch die Möglichkeit offen gelassen, daß ein Teil des gebildeten Cyanokomplexes in den rohen Lösungen beim Chromatographieren wieder in die Hydroxoverbindung übergeht. L. Acker.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Cholsäure und Desoxycholsäure wird von L. C. Kier[2] die Messung der UV.-Absorption ihrer Lösungen in 65%iger Schwefelsäure vorgeschlagen, wozu ein Quarz-UV-Spektrophotometer benutzt wird. Die zur Kontrolle verwendeten Proben waren analysenrein. Die Aufnahme der Absorptionskurven zeigt, daß Cholsäure und Desoxycholsäure bei 3180 Å und bei 3500 Å optimale Unterschiede in der Absorption zeigen, und zwar besitzt Cholsäure bei 3180 Å und Desoxycholsäure bei 3500 Å die größere relative Absorption. Man kann daher die Konzentration beider Säuren nebeneinander unter Berücksichtigung der spezifischen Extinktionen, die deutlich verschieden sind, nach folgenden Gleichungen berechnen: C_c = TOD (3,180 Å) 0,176 — 0,610 TOD (3,500 Å)
C_d = TOD (3,500 Å) 0,831 — 0,0613 TOD (3,180 Å)

C_c bzw. C_d sind die Mengen von Cholsäure bzw. Desoxycholsäure in μg, TOD sind die totalen optischen Dichten bei 3180 bzw. 3500 Å, die verwendeten Faktoren sind aus den Absorptionskurven abgeleitet. Zur Untersuchung von Galle braucht man 0,5 ml, die mit dem Extraktionsmittel (Alkohol:Aceton:Äthyläther, 1:1:1) auf 25 ml verdünnt werden. Vom Filtrat entnimmt man 1,0 ml, verdampft zur Trockne, löst in 5 ml 65%iger Schwefelsäure und mißt die Extinktion bei 1 cm Schichtdicke, am besten zwischen 40 und 50 min nach Zusatz der Schwefelsäure. Die Ausbeuten für Cholsäure betragen 96 $\pm$ 10%, für Desoxycholsäure 89 $\pm$ 10%. Bei einem Vergleich mit der colorimetrischen Methode von J. C. Reinhold und W. Wilson[3] ergab sich weitgehende Übereinstimmung, wobei die meisten UV-Werte etwas höher lagen. Die Zusammensetzung der menschlichen Fistelgalle ist nach den Untersuchungen von Kier[1] 42% Desoxycholsäure und 58% Cholsäure.

Die im vorstehenden beschriebene Methode der gleichzeitigen Bestimmung von Cholsäure und Desoxycholsäure wird von L. C. Kier[4] auf das *Blut* übertragen. Das Blut wurde von gesunden, nicht nüchternen Blutspendern entnommen und 0,2 ml

[1] J. biol. Chemistry **183**, 569 (1950).

[2] J. Labor. clin. Med. **40**, 755 (1952). College of Med., State Univ., Iowa City, Iowa (USA).

[3] J. biol. Chemistry **96**, 637 (1932).

[4] J. Labor. clin. Med. **40**, 762 (1952).

Plasma oder Serum wurden mit 25 ml Extraktionslösung (s. S. 399) innig gemischt, 3 min auf 60° C erwärmt, zentrifugiert und in einen Becher filtriert. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 ml 65%iger Schwefelsäure gelöst und die Extinktion wie vor beschrieben gemessen. Bei Zusatzversuchen zwischen 50—100 μg wird für Cholsäure eine Ausbeute von 85 ± 5%, für Desoxycholsäure von 77 ± 5% gefunden. Der Mittelwert wird für 55 Männer zu 35 ± 10 mg%, für 42 Frauen zu 42 ± 10 mg% angegeben. Bei Gallenstauung kommen Werte bis zu 75 mg% vor, die unmittelbar nach der Operation auf Normalwerte abfallen. Bei Lebercirrhose finden sich sehr niedrige Werte. Steroide und Cholesterin zeigen nur geringe Absorption und stören daher nicht.

K. Hinsberg.

Bei der Bestimmung von Vitamin A im Stuhl verfahren Elizabeth Kaiser und B. M. Kagan[1] folgendermaßen: Die gesamte Stuhlmenge wird nach Wägung in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt und je nach Konsistenz mit $^1/_3$ bis zur gleichen Menge mit 6%iger alkoholischer Kalilauge (die genau zu wägen ist) versetzt und mit Hilfe eines magnetischen Rührers homogenisiert. 2—3 g dieser Mischung werden in ein Reagensglas eingewogen, durch Zugabe der gleichen Kalilauge auf etwa 5 ml ergänzt und im Wasserbad 6—8 Std bei 70° C gehalten. Dann wird in ein 10 ml-Meßkölbchen filtriert und mit alkoholischer Kalilauge gewaschen, bis das Volumen von 10 ml erreicht ist. 2 ml dieses alkoholischen Filtrats werden in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 2 ml Xylol-Kerosingemisch (1:1) 10 min lang heftig magnetisch gerührt. Nach Klärung der Schichten werden zweimal 0,08 ml des Lösungsmittelgemischs entnommen und die Extinktionen im Beckman-Spektrophotometer bei 328 mμ gemessen. Anschließend wird das Vitamin A durch UV-Bestrahlung zerstört, worauf die Extinktionen erneut gemessen werden[2]. — Die Berechnung erfolgt nach der Formel μg Vitamin A in 1 g Stuhl $= \frac{E_1 - E_2}{v - w} \times 637$, wobei E_1 bzw. E_2 die Extinktionen vor bzw. nach Bestrahlung sind; v ist der Quotient aus 100 und dem Volumen, zu dem das Filtrat nach Verseifung aufgefüllt wurde; w ist das Gewicht der Stuhlprobe in Gramm; 637 ist der Faktor nach Bessey u. Mitarb.[2]

L. Acker.

Zur Bestimmung der Ascorbinsäure in den Nebennieren der Ratte wird von K. H. Meyer, C. H. Haselbach und R. A. Boissonnas[3] ein vereinfachtes Verfahren angegeben, welches sich auf die Vorschrift von J. H. Roe und C. A. Kuether[4] stützt. Die Tierkohle wird durch Celite 535 ersetzt und die gesamte Ascorbinsäure durch Brom in Dehydroascorbinsäure verwandelt. Man verreibt die Nebenniere mit 5 ml 4%iger Trichloressigsäure, fügt 50 mg Celite zu, filtert durch ein Glasfilter G 3, entnimmt 2 ml Filtrat, gibt 0,1 ml Bromwasser und spätestens nach 1 min 0,1 ml Anilinwasser (3 ml Anilin in 100 ml 9 n Schwefelsäure) zu. Dann versetzt man mit 0,5 ml 2%iger Lösung von Dinitrophenylhydrazin in 9 n Schwefelsäure, erhitzt genau 5 min im Wasserbad, kühlt ab, gibt 5 ml 70 gew.-%iger Schwefelsäure zu und kann nach 5 min bei 540 mμ im Unicam-Spektrophotometer messen. Die Methode ist so einfach, daß 50 Bestimmungen in 40 min durchgeführt werden können. Zwischen 10—50 μg Ascorbinsäure ist der Fehler nicht größer als 1%.

K. Hinsberg.

[1] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **80**, 300 (1952). Medical Res. Inst., Michael Reese Hospital, Chicago, Ill.

[2] O. A. Bessey, O. H. Lowry, M. J. Brock und J. A. Lopez: J. biol. Chemistry **166**, 177 (1946).

[3] Helv. chim. Acta **35**, 1781 (1952). Univ. Genf.

[4] J. biol. Chemistry **147**, 399 (1943).